



**Tiago Filipe Lourenço Ceia**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Desenvolvimento de membranas catalíticas para a produção de aroma de jacinto a partir de glicerol**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Joaquim Vital, FCT/UNL  
Co-orientador: Doutora Maria Helena Casimiro, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos  
Arguente: Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro  
Vogais: Prof. Doutor Joaquim Silvério Marques Vital  
Doutora Maria Helena Freitas Casimiro



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Maio, 2012**



Copyright © Tiago Filipe Lourenço Ceia, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

Ao meu orientador, o Professor Doutor Joaquim Vital, queria expressar o meu agradecimento pelo facto de me ter acompanhado e orientado ao longo da elaboração deste trabalho, pela grande disponibilidade e boa vontade com que sempre me recebeu para esclarecimento de dúvidas e transmissão dos seus conhecimentos.

Gostaria de agradecer à Professora Doutora Ana Maria Ramos pelo apoio e simpatia demonstrada.

À Doutora Helena Casimiro pela ajuda na caracterização das membranas e pela sugestões dadas durante o decurso do trabalho experimental, bem como na escrita da presente dissertação.

Ao Professor Doutor João Sotomayor e à Professora Luísa Ferreira gostaria de agradecer a disponibilidade na explicação da medição dos ângulos de contacto e da espectroscopia FTIR, respectivamente.

À D. Maria José Carapinha, à D. Maria da Palma e à Mafalda o meu muito obrigado pela amável colaboração.

À Alexandra Silva pelos conselhos, pela partilha de opiniões, pela transmissão de conhecimentos e pelos momentos de descontração que são sempre essenciais dentro de um grupo de trabalho.

Ao Ricardo Santos, provavelmente a pessoa mais prestável que alguma vez conheci, quero agradecer pela ajuda dada e pelo companheirismo demonstrado.

A todos os meus amigos que tive o prazer de conhecer durante o meu percurso académico na FCT/UNL. Em particular à minha namorada agradeço não só pela excelente pessoa que é mas pelo suporte emocional que me deu durante os últimos anos.

Por último quero agradecer à minha família, em especial aos meus pais e ao meu irmão pelo todo o apoio e compressão que tiveram comigo durante todo o curso. Nos bons e nos maus momentos tiveram sempre uma palavra de incentivo e de coragem.

Dedico esta dissertação de mestrado ao meu pai, exemplo e referência para mim, que lutou e venceu uma dura batalha pela vida, mostrando-me que, por mais complicada que seja a situação, vale sempre a pena lutar por aquilo que queremos, sem nunca desistir.

***"Inspiração vem dos outros. Motivação vem de dentro de nós."***  
**Autor desconhecido**



## Resumo

A síntese de aromas representa um elevado volume de negócios na indústria alimentar e dos cosméticos. Dentro do conceito de bio-refinaria, tem interesse o aproveitamento do glicerol, matéria prima abundante e barata, subproduto da produção de biodiesel. O aroma de jacinto pode ser sintetizado por acetalização do fenilacetaldéido com o glicerol, por catálise ácida. Como se trata duma reacção reversível, é limitada pelo equilíbrio, tendo sido proposta a destilação azeotrópica como forma de maximizar a conversão.

Neste trabalho, como alternativa à destilação azeotrópica, estuda-se a aplicação dum reactor de membrana catalítica polimérica à acetalização do fenilacetaldéido com glicerol. Este tipo de reactor permite a integração da reacção e da separação numa única operação, assim como a exclusão de solventes do processo. Tem, além disso, a vantagem de apresentar menores gastos energéticos.

Foi efectuado o estudo cinético da reacção de acetalização catalisada pelo zeólito H-USY, a diferentes temperaturas. Seleccionou-se um modelo cinético por análise de variância e realizaram-se estudos de estabilidade do catalisador.

Prepararam-se membranas catalíticas compósitas por dispersão de zeólito H-USY em matrizes de poli(álcool vinílico) (PVA) reticulado com aldeído glutárico. Modificou-se o balanço hidrofílico/hidrofóbico de algumas das membranas compósitas previamente preparadas, por tratamento com anidrido acético. As membranas foram caracterizadas por medição do inchaço, do ângulo de contacto, e por FTIR, SEM e AFM.

Os efeitos da carga de catalisador, reticulação e balanço hidrofílico / hidrofóbico, na actividade catalítica, foram estudados em reactor *batch*, com as membranas cortadas em pequenos pedaços. A modelação cinética permitiu avaliar os efeitos daquelas características nas propriedades de sorção e transporte das membranas.

Finalmente, as membranas foram testadas em reactor de membrana plana, usando-se azoto seco, na câmara de permeação, como gás de varrimento.

**Palavras-chave:** Biorefinaria, Glicerol, Aroma de jacinto, Reactor de membranas catalítico, Membranas compósitas de PVA, Pervaporação.





## Abstract

The synthesis of flavouring compounds represents a high business volume in cosmetic and food industries. In the bio-refinery field, glycerol is a by-product of biodiesel production. The increase of this production has becoming glycerol a cheap and abundant raw material. The hyacinth scent can be synthesized by acetalisation of phenylacetaldehyde with glycerol under acid catalysis. Since this reaction is limited by chemical equilibrium, reactive azeotropic distillation has been proposed in order to maximize reaction's conversion.

In this work, alternatively to reactive azeotropic distillation, it was studied the application of a pervaporation catalytic membrane reactor to the acetalisation reaction. The use of this reactor allows the integration of reaction and separation in a single step. Beneficial aspects include the low energy consumption and the possibility to carrying out the reaction without the use of solvents.

A kinetic study of the acetalisation reaction catalysed with H-USY zeolite at different temperatures was performed. A kinetic model was selected by analysis of variance and the catalyst stability was also studied.

Composite catalytic membranes were prepared by dispersion of H-USY zeolite particles into a PVA matrix cross-linked with glutaraldehyde. Hydrophilic/hydrophobic properties of some membranes were modified by treatment with acetic anhydride . Swelling, contact angles, FTIR, SEM and AFM tests were performed to characterize the membrane properties.

The effects of catalyst loading, cross-linking degree and hydrophilic/hydrophobic balance on the catalytic activity were studied in a batch reactor by using the membrane cut in small disk-shaped pieces. Kinetic modeling allowed to evaluate the effects of varying those parameters in membrane sorption and transport properties.

Finally the membranes were tested in a pervaporation catalytic membrane reactor with dry nitrogen sweeping in the permeation chamber.

**Keywords:** Bio-refinery, glycerol, hyacinth fragrance, catalytic membrane reactor, composite PVA membrane, pervaporation.



## Abreviaturas

**PVA** – Poli(álcool vinílico)

**PVAc** – Poli(acetato de vinilo)

**Phact** – Fenilacetaldeído

**Acetal** – 2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano e 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano

**C11** – Undecano

**FTIR** – Espectroscopia de infravermelhos por transformadas de Fourier

**AFM** – Microscopia de força atómica

**SEM** – Microscopia electrónica de varrimento

**GC** – Cromatografia gasosa

**PH** – Pseudo-homogéneo

**LH-RS** – Langmuir-Hishelwood com reacção de superfície como passo controlador

**LH-RA** – Langmuir-Hishelwood com reacção de adsorção como passo controlador

**LH-RD** – Langmuir-Hishelwood com reacção de dessorção como passo controlador

**ER-RS** – Eley-Rideal com reacção de superfície como passo controlador

**ER-RA** – Eley-Rideal com reacção de adsorção como passo controlador

**ER-RD** – Eley-Rideal com reacção de dessorção como passo controlador

**HCl** – Ácido clorídrico



# Índice de conteúdos

<b>Agradecimentos .....</b>	<b>I</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>III</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>V</b>
<b>Abreviaturas .....</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de conteúdos .....</b>	<b>IX</b>
<b>Índice de Figuras.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Índice de Tabelas .....</b>	<b>XVIII</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Revisão bibliográfica e enquadramento teórico.....</b>	<b>1</b>
1.1.1. Fragrâncias e aromas.....	1
1.1.2. Reacção de acetalização .....	2
1.1.3. Catálise heterogénea na reacção de acetalização.....	3
1.1.4. Reactor de membrana catalítica com pervaporação acoplada .....	4
1.1.5. Membranas compósitas de álcool polivinílico reticuladas .....	5
1.1.6. Modelação cinética.....	7
1.1.7. Técnicas de caracterização .....	9
Ângulos de contacto.....	9
Ensaio de inchamento.....	10
Espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) .....	11
Microscopia de força atómica (AFM) .....	11
Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	12
<b>1.2. Definição de objectivos .....</b>	<b>13</b>
<b>2. Materiais e Métodos .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1. Reagentes utilizados .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2. Preparação de membranas catalíticas.....</b>	<b>15</b>
Tratamento de acetilação do PVA.....	16
<b>2.3. Codificação das membranas catalíticas.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4. Caracterização das membranas catalíticas .....</b>	<b>18</b>
2.4.1. Espessura das membranas .....	18
2.4.2. Ensaio de inchamento.....	18

2.4.3. Ângulos de contacto .....	18
2.4.4. Espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) .....	19
2.4.5. Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	19
2.4.6. Microscopia de Força Atómica (AFM).....	19
<b>2.5. Testes de actividade catalítica .....</b>	<b>20</b>
2.5.1. Reacção de acetalização com destilação azeotrópica .....	20
2.5.2. Reacção de acetalização em <i>batch</i> com Zeólito H-USY.....	21
2.5.3. Reacção de acetalização em <i>batch</i> com membranas catalíticas .....	23
2.5.4. Reacção de acetalização em rector de membrana .....	24
2.5.5. Análise das amostras recolhidas.....	27
<b>3. Resultados e Discussão.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1. Catalisador livre.....</b>	<b>29</b>
3.1.1. Ensaio catalítico .....	29
3.1.1.1. Modelação cinética e Análise de variância .....	29
Modelo Pseudo-homogéneo.....	30
Modelo Langmuir-Hinshelwood .....	31
Modelo Eley-Rideal.....	34
3.1.1.2. Efeito da temperatura .....	40
3.1.1.3. Efeito da desactivação do zeólito H-USY .....	45
<b>3.2. Catalisador suportado em membranas de PVA.....</b>	<b>46</b>
3.2.1. Preparação das membranas catalíticas.....	46
3.2.2. Caracterização das membranas catalíticas .....	49
3.2.2.1. Afinidade com solventes e hidrofilia .....	49
Efeito da carga de catalisador.....	49
Efeito da reticulação .....	51
Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico .....	52
3.2.2.2. Análise qualitativa e sem-quantitativa das membranas.....	54
Efeito da reticulação .....	54
Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico .....	56
3.2.2.3. Análise morfológica e topográfica das membranas catalíticas.....	58
3.2.3. Testes catalíticos.....	63
3.2.3.1. Reacções em Batch .....	63
Efeito da carga de catalisador.....	69
Efeito da reticulação .....	71
Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico .....	74
Reutilizações.....	76
3.2.3.2. Reacções em rector de membranas catalíticas.....	78

<b>4. Conclusões.....</b>	<b>83</b>
<b>5. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>87</b>
<b>6. Anexos .....</b>	<b>91</b>
<b>Anexo A. Recta de calibração do caudal volumétrico de azoto.....</b>	<b>91</b>
<b>Anexo B. Rectas de calibração para determinação dos factores de resposta do             picos cromatográficos .....</b>	<b>92</b>
<b>Anexo C. Dedução da expressão da variação da conversão.....</b>	<b>93</b>
Anexo C.1. Modelo Pseudo-homogéneo.....	93
Anexo C.2. Modelo Langmuir-Hinshelwood .....	95
Anexo C.3. Modelo Eley-Rideal.....	105
<b>Anexo D. Programa MATLAB™ utilizado para a modelação cinética em             reacções com zeólito H-USY .....</b>	<b>115</b>
<b>Anexo E. Análise de variância.....</b>	<b>117</b>
Anexo E.1. Análise de variância do modelo PH.....	117
Anexo E.2. Análise de variância do modelo LH-RS.....	121
Anexo E.3. Análise de variância do modelo LH-RA.....	125
Anexo E.4. Análise de variância do modelo LH-RD.....	129
Anexo E.5. Análise de variância do modelo ER-RS.....	133
Anexo E.6. Análise de variância do modelo ER-RA.....	137
Anexo E.7. Análise de variância do modelo ER-RD.....	141
<b>Anexo F. Curvas cinéticas .....</b>	<b>145</b>
Anexo F.1. Reacções em <i>batch</i> com zeólito H-USY .....	145
Efeito da temperatura.....	145
Efeito da desactivação do zeólito H-USY.....	146
Anexo F.2. Reacções em <i>batch</i> com membranas catalíticas.....	148
Efeito da carga de catalisador .....	148
Efeito do grau de reticulação.....	150
Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico.....	151
<b>Anexo G. Cálculos auxiliares.....</b>	<b>153</b>
Anexo G.1. Determinação da densidade das membranas catalíticas.....	153
Anexo G.2. Determinação da massa de zeólito nas membranas em cada reacção	154
Anexo G.3. Determinação das constantes de sorpção dos reagentes .....	155
<b>Anexo H. Perfis de concentração de fenilacetaldéido na membrana.....</b>	<b>157</b>
Efeito da carga de catalisador .....	157
Efeito do grau de reticulação.....	159
Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico.....	160

<b>Anexo I. Valores de <math>\gamma</math> obtidos pelo ajuste das curvas cinéticas das reacções em <i>batch</i> com membranas catalíticas .....</b>	<b>162</b>
--	------------



## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Reacção genérica de acetalização. ....	2
Figura 1.2 - Estrutura da cavidade de um zeólito Y (adaptado de [8]). ....	3
Figura 1.3 - Esquema genérico de um reactor de membrana (adaptado de E. Fontananova <i>et. al.</i> [7]). .....	8
Figura 2.1 - Montagem experimental, do tipo <i>Dean-Stark</i> , da reacção de acetalização. ....	20
Figura 2.2 – Montagem experimental das reacções em <i>batch</i> utilizando Zeólito H-USY.....	21
Figura 2.3 – Montagem experimental da reacção de acetalização em reactor de membrana. (1) balão de alimentação, (2) bomba de pistão rotativo, (3) controlador de caudal, (4) reactor de membrana, (5) controlador de temperatura interno, (6) controlador de temperatura externo, (7) sistema de absorção gás-líquido e (8) solução de identificação de água permeada.....	24
Figura 2.4 – Reactor de membranas desmontado. ....	26
Figura 3.1 – Mecanismo reaccional de acetalização do fenilacetaldéido com o glicerol. Formação de 2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano (1) e de 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano (2). ....	29
Figura 3.2 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo pseudo-homogéneo.....	31
Figura 3.3 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (parte 1). ....	33
Figura 3.4 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (parte 2). ....	33
Figura 3.5 - Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (parte 3). ....	33
Figura 3.6 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (parte 4). ....	34
Figura 3.7 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Eley-Rideal (parte 1).....	35
Figura 3.8 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Eley-Rideal (parte 2).....	36
Figura 3.9 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Eley-Rideal (parte 3).....	36
Figura 3.10 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Eley-Rideal (parte 4). ....	36

Figura 3.11 – Gráfico da variação da conversão média experimental e da conversão calculada pelo modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo controlador.....	39
Figura 3.12 – Variação da conversão nos primeiros 60 minutos da reacção a diferentes temperaturas. ....	41
Figura 3.13 – Variação de $\ln(k'_{ap})$ em função do inverso da temperatura. ....	42
Figura 3.14 – Variação de $\ln(K_e)$ em função do inverso da temperatura. ....	43
Figura 3.15 – Variação de $\ln(K_A)$ em função do inverso da temperatura.....	43
Figura 3.16 – Variação de $\ln(K_B)$ em função do inverso da temperatura.....	44
Figura 3.17 – Variação de $\ln(K_C)$ em função do inverso da temperatura. ....	44
Figura 3.18 – Variação de $\ln(K_D)$ em função do inverso da temperatura. ....	44
Figura 3.19 – Reacção de formação de oligómeros de glicerol. ....	45
Figura 3.20 – Actividades catalíticas do zeólito H-USY e das suas reutilizações.....	45
Figura 3.21 - Aspecto de uma membrana catalítica de PVA reticulada com glutaraldeído com o código PVAC10GU2.....	47
Figura 3.22 – Mecanismo da reacção de acetalização do PVA com glutaraldeído. ....	48
Figura 3.23 - Reacção de acetalização do PVA com glutaraldeído para a formação de membradas reticuladas. ....	48
Figura 3.24 – Imobilização das partículas de catalisador na matriz polimérica. a) com baixa carga de catalisador. b) com elevada carga de catalisador. ....	50
Figura 3.25 – Variação reticulação na matriz polimérica. a) com baixa percentagem de agente reticulante. b) com elevada percentagem de agente reticulante.....	52
Figura 3.26 – Mecanismo reaccional do tratamento do PVA com anidrido acético. ....	53
Figura 3.27 – Espectros de infravermelho de membranas a diferentes percentagens de reticulação. ....	54
Figura 3.28 - Formação da ramificação do PVA resultado de uma reacção incompleta de reticulação. ....	55
Figura 3.29 - Variação dos rácios das absorvâncias com a variação da percentagem de reticulação. GU4, GU6, GU8, GU10 correspondem às amostras de membranas com 4, 6, 8 e 10% de reticulação, respectivamente.....	56
Figura 3.30 – Espectro de infravermelho de membranas a diferentes graus de acetilação.....	57
Figura 3.31 - Variação dos rácios das absorvâncias com a variação da percentagem de acetilação. PVA10ACT, PVA20ACT e PVA30ACT correspondem às amostras de PVA com 10, 20% e 30% de acetilação, respectivamente. PVA refere-se ao PVA parente.....	58
Figura 3.32 – Imagens obtida por SEM da superfície das membranas PVAC5GU2 (A), PVAC10GU2	

(B), PVAC10GU10 (C) e PVAC10GU2ACT10 (D). .....	59
Figura 3.33 – Constituição de membranas catalíticas assimétricas. ....	59
Figura 3.34 – Imagens obtida por SEM do corte das membranas PVAC5GU2 (A), PVAC10GU2 (B), PVAC10GU10 (C) e PVAC10GU2ACT10 (D). ....	60
Figura 3.35 – Imagens 3D de AFM para uma área 5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$ para o efeito da carga (A e B), efeito da reticulação (C e D) e efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico (E e F) e respectivas rugosidades . A) PVAC5GU2, B) PVAC20GU2, C) PVAC10GU2, D) PVAC10GU10, E) PVAC10GU2ACT10 e F) PVAC10GU2ACT30. ....	61
Figura 3.36 – Curva cinética para a membrana PVAC10GU4. ....	63
Figura 3.37 – Variação da conversão experimental e da conversão calculada com tempo (PVAC10GU4). ....	68
Figura 3.38 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ao longo da espessura adimensional da membrana PVAC10GU4, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção ( $\Psi = C_A / C_{A\lambda=1}$ e $\lambda = z/L$ ). ....	68
Figura 3.39 – Variação da difusividade inicial ( $De_0$ ) dos reagentes com a carga de catalisador. ....	69
Figura 3.40 – Variação do parâmetro $\alpha$ com a carga de catalisador. ....	69
Figura 3.41 – Variação do parâmetro $\beta$ com a carga de catalisador. ....	70
Figura 3.42 – Variação da conversão de equilíbrio com a carga de catalisador. ....	70
Figura 3.43 – Variação da difusividade inicial ( $De_0$ ) dos reagentes com o grau de reticulação. ....	71
Figura 3.44 – Variação do parâmetro $\alpha$ com o grau de reticulação. ....	71
Figura 3.45 – Esquematização do aumento da reticulação na matriz polimérica. Por exemplo, a) representa membrana reticulada com 6%, b) com 8% e c) com 10%. ....	72
Figura 3.46 – Variação do parâmetro $\beta$ com o grau de reticulação. ....	73
Figura 3.47 – Variação da conversão de equilíbrio com o grau da reticulação. ....	73
Figura 3.48 – Variação da difusividade inicial ( $De_0$ ) dos reagentes com o grau de acetilação teórico. ....	74
Figura 3.49 – Variação do parâmetro $\alpha$ com o grau de acetilação teórico. ....	74
Figura 3.50 – Variação do parâmetro $\beta$ com o grau de acetilação teórico. ....	75
Figura 3.51 – Variação da conversão de equilíbrio com o grau de acetilação teórico. ....	75
Figura 3.52 – Gráficos de conversão experimental vs. tempo para as reutilizações e da reacção inicial utilizando a membrana PVAC10GU8. ....	76
Figura 3.53 -Comparação das actividades catalíticas da membrana PVAC10GU6 da reacção inicial e das reutilizações. ....	77

Figura 3.54 – Esquema do reactor de membranas catalítico com pervaporação acoplada.....	78
Figura 3.55 – Curva cinética da reacção de acetalização com destilação azeotrópica. ....	79
Figura 3.56 – Curva cinética da reacção de acetalização em reactor de membranas catalítico com PVAC5GU2. ....	79
Figura 3.57 - Curva cinética da reacção de acetalização em reactor de membranas catalítico com PVAC10GU10.....	79
Figura 3.58 – Curva cinética da reacção de acetalização em reactor de membranas catalítico com PVAC10GU2ACT10.....	80
Figura 3.59 – Representação esquemática da constituição da membrana catalítica assimétrica, com a permeação das moléculas de água e com reacção a ter lugar na camada catalítica. ....	80
Figura 3.60 – Reacção entre anidrido succínico com a água para formação do ácido succínico. ....	81
Figura 3.61 – Variação do número de moles de anidrido succínico (NAnS) e de água permeada (NH <sub>2</sub> O) com o tempo.....	81
Figura 6.1 - Recta de calibração do caudal volumétrico de azoto relativamente à posição da bola vermelha no rotâmetro. ....	91
Figura 6.2 – Recta de calibração da razão molar de Phact /C11 em função das razões das áreas Phact/C11 dos picos cromatográficos. ....	92
Figura 6.3 – Recta de calibração da razão molar de Acetal/C11 em função das razões das áreas Acetal/C11 dos picos cromatográficos.....	92
Figura 6.4 – Variação da conversão experimental e calculada com o tempo para a reacção a 110 °C. ....	145
Figura 6.5 – Variação da conversão experimental e calculada com o tempo para a reacção a 120 °C. ....	145
Figura 6.6 – Variação da conversão experimental e calculada com o tempo para a reacção a 130 °C. ....	146
Figura 6.7 – Variação da conversão experimental com tempo. Reacção inicial.....	146
Figura 6.8– Variação da conversão experimental com tempo. Primeira reutilização.....	147
Figura 6.9– Variação da conversão experimental com tempo. Segunda reutilização.....	147
Figura 6.10 – Variação da conversão experimental com tempo. Terceira reutilização.....	147
Figura 6.11 – Variação da conversão experimental com tempo (PVAC5GU2). ....	148
Figura 6.12 – Variação da conversão experimental com tempo (PVAC10GU2). ....	148
Figura 6.13 – Variação da conversão experimental com tempo (PVAC15GU2). ....	149
Figura 6.14 – Variação da conversão experimental com tempo (PVAC20GU2). ....	149

Figura 6.15 – Variação da conversão experimental e calculada com tempo (PVAC10GU6). .....	150
Figura 6.16 – Variação da conversão experimental e calculada com tempo (PVAC10GU8). .....	150
Figura 6.17 – Variação da conversão experimental e calculada com tempo (PVAC10GU10). .....	151
Figura 6.18 – Variação da conversão experimental e calculada com tempo (PVAC10GU2ACT10). .....	151
Figura 6.19 – Variação da conversão experimental e calculada com tempo (PVAC10GU2ACT20). .....	152
Figura 6.20 – Variação da conversão experimental e calculada com tempo (PVAC10GU2ACT30). .....	152
Figura 6.21 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC5GU2, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção. ....	157
Figura 6.22 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU2, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção. ....	157
Figura 6.23 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC15GU2, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção. ....	158
Figura 6.24 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC20GU2, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção. ....	158
Figura 6.25 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU6, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção. ....	159
Figura 6.26 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU8, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção. ....	159
Figura 6.27 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU10, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção. ....	160
Figura 6.28 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU2ACT10, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção. ....	160
Figura 6.29 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU2ACT20, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção. ....	161
Figura 6.30 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU2ACT30, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção. ....	161

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Reagentes utilizados no trabalho de investigação e as suas principais características.	14
Tabela 2.2 – Codificação das membranas preparadas neste trabalho experimental. ....	17
Tabela 2.3 – Variação das condições reaccionais para o estudo das variâncias dos resultados, efeito da temperatura e desactivação do catalisador. ....	22
Tabela 2.4 – Variação das condições reaccionais para as reacções em <i>batch</i> utilizando memmbranas catalíticas. ....	23
Tabela 2.5 – Variação das condições reaccionais para os testes de actividade catalítica em reactor de membrana. ....	26
Tabela 2.6 – Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa. ....	27
Tabela 2.7 – Factores de resposta do fenilacetaldeído e do acetal, relativamente ao undecano, na cromatografia gasosa. ....	28
Tabela 3.1 – Valores dos parâmetros para o cálculo do $F_c$ . ....	38
Tabela 3.2 – Níveis de significância para cada modelo testado. ....	38
Tabela 3.3 – Análise de variâncias para o modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície a controlar o mecanismo. ....	40
Tabela 3.4 – Resultados dos parâmetros de ajuste do melhor modelo. ....	40
Tabela 3.5 – Valores das constantes determinadas a partir do melhor modelo, para diferente temperaturas. ....	41
Tabela 3.6 – Valores de entalpias de adsorção calculadas para as espécies A, B, C e D. ....	43
Tabela 3.7 – Massas (g) e espessuras (mm) das membranas catalíticas produzidas e utilizadas em testes catalíticos. ....	46
Tabela 3.8 – Percentagem de inchamento (%) e ângulos de contacto ( $^\circ$ ) para as membranas catalíticas utilizadas para avaliar o efeito da carga de catalisador. ....	49
Tabela 3.9 - Percentagem de inchamento (%) e ângulos de contacto ( $^\circ$ ) para as membranas catalíticas utilizadas para avaliar o efeito da reticulação. ....	51
Tabela 3.10 - Percentagem de inchamento (%) e ângulos de contacto ( $^\circ$ ) para as membranas catalíticas utilizadas para avaliar o efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico. ....	53
Tabela 3.11 – Valores da massa de zeólito na reacção, da meia espessura e densidade das membranas, bem como os valores das constantes de sorpção de fenilacetaldeído e glicerol (A e B, respectivamente). ....	67
Tabela 6.1 – Análise de variância do modelo Pseudo-homogéneo. ....	117

Tabela 6.2 – Determinação da soma do quadrado dos resíduos para o modelo Pseudo-homogéneo.	119
Tabela 6.3 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Pseudo-homogéneo.	120
Tabela 6.4 – Análise de variância do modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção em superfície como passo controlador.	121
Tabela 6.5 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção em superfície como passo controlador.	123
Tabela 6.6 – Análise de variância do modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de adsorção de um reagente como passo controlador.	125
Tabela 6.7 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de adsorção de um reagente como passo controlador.	127
Tabela 6.8 – Análise de variância do modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de dessorção de um produto como passo controlador.	129
Tabela 6.9 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de dessorção de um produto como psso controlador.	131
Tabela 6.10 – Análise de variância do modelo Eley-Rideal com a reacção em superfície como passo controlador.	133
Tabela 6.11 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Eley-Rideal com a reacção de superfície como passo controlador.	135
Tabela 6.12 – Análise de variância do modelo Eley-Rideal com a reacção de adsorção de um reagente como passo controlador.	137
Tabela 6.13 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Eley-Rideal com a reacção de adsorção de um reagente como passo controlador.	139
Tabela 6.14 – Análise de variância do modelo Eley-Rideal com a reacção de dessorção de um produto como passo controlador.	141
Tabela 6.15 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Eley-Rideal com a reacção de dessorção de um produto como passo controlador.	143
Tabela 6.16 - Determinação da densidade das membranas catalíticas para um diâmetro de 8,6 cm.	153
Tabela 6.17 – Cálculo da massa de zeólito usada em cada reacção.	154
Tabela 6.18 – Cálculo da constante de sorção do fenilacetaldéido para uma base de cálculo de 1000, isto é, para uma concentração de fenilacetaldéido na fase líquida de 8,61 (M).	155
Tabela 6.19 – Cálculo da constante de sorção do fenilacetaldéido para uma base de cálculo de 1000, isto é, para uma concentração de fenilacetaldéido na fase líquida de 13,57 (M).	156

Tabela 6.20 – Valores de  $\gamma$  obtidos para cada membrana catalítica realizado em reactor *batch*..... 162







# 1. Introdução

## 1.1. Revisão bibliográfica e enquadramento teórico

### 1.1.1. Fragrâncias e aromas

Desde da antiguidade, o ser humano tem conseguido extrair especiarias e resinas provenientes de fontes animais e vegetais para próprio consumo, devido aos fortes aromas e fragrâncias que estes possuem [1]. Com a evolução das técnicas de separação, descobriu-se que as fragrâncias e os aromas eram substâncias que variavam desde misturas complexas a compostos químicos simples [1]. Após a identificação destes, foi possível sintetizar e produzir comercialmente produtos aromáticos, sem recorrer a fontes animais ou vegetais. Como tal, nos últimos anos, tem-se verificado um aumento no consumo deste tipo de compostos nomeadamente pela indústria de perfumaria [2].

Presentemente, as fragrâncias e os aromas são definidos como compostos orgânicos com um intenso odor, geralmente agradável, que funcionam como mensageiros químicos sensoriais, sendo os seus receptores as células olfactivas do nariz e/ou as papilas gustativas da língua [1]. A sua produção sintética direcciona-se para as indústrias de cosméticos e alimentar, mais precisamente, na produção de componentes de perfumes, de produtos perfumados (como, por exemplo, sabonetes, detergentes, velas e ambientadores) e na produção de aditivos alimentares [1].

A relação entre a estrutura química e as propriedades sensoriais que as fragrâncias e os aromas possuem é difícil de estabelecer, pelo que cientificamente, estes compostos estão organizados de acordo com os grupos funcionais presentes nas moléculas, segundo o sistema de *Beilstein* [1]. Ainda assim, em misturas complexas, existe sempre um componente predominante que determina o odor da mistura, podendo este ser descrito recorrendo a adjectivos como frutado, floral ou arborizado, entre outros [1].

Este trabalho de investigação foca-se na síntese do acetal característico do aroma de jacinto, uma planta bulbosa com odor doce e floral, nativa da região mediterrânea e África meridional [3].

### 1.1.2. Reacção de acetalização

O método frequentemente usado para sintetizar acetais<sup>1</sup> consiste na reacção de compostos com grupos carbonilos (por exemplo, aldeídos) com um álcool ou um ortoéster, na presença de catalisadores ácidos [2] [4], de acordo com a seguinte reacção:

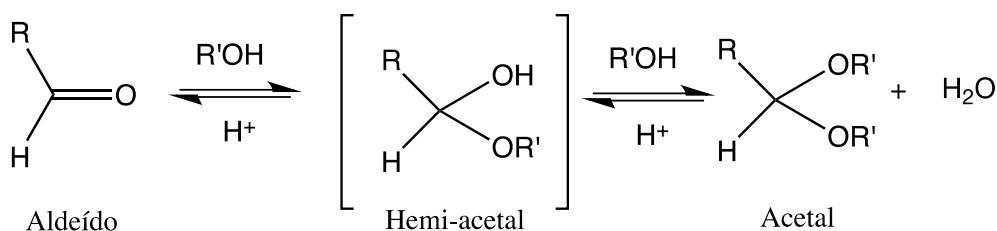


Figura 1.1 – Reacção genérica de acetalização.

A conversão de um grupo carbonilo em acetal afecta profundamente a pressão de vapor, a sua solubilidade e as características aromáticas do composto [2].

Neste trabalho experimental, o acetal responsável pelo aroma característico do jacinto, apresenta dois isómeros: o 2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano e o 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano. Estes são sintetizados por acetalização do fenilacetaldeído com o glicerol, na proporção equimolar, de onde resulta, também, uma molécula de água.

Uma das mais valias ambiental e económica desta reacção está no reaproveitamento do glicerol nas bio-refinarias, como subproduto da produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais ou animais [5], na medida em que se parte de um resíduo para produzir um produto de alto valor acrescentado. Nos últimos anos, o biodiesel tem vindo a ganhar bastante importância como forte substituto dos combustíveis de origem fóssil e, como tal, a produção mundial anual de biodiesel tem vindo a aumentar significativamente. Este facto tem conduzido a um excesso de produção de glicerol e a uma consequente queda do preço de mercado deste [5]. Assim, a valorização de produtos químicos a partir do glicerol aparenta ser um projecto economicamente viável e uma excelente oportunidade de negócio, e a produção sintética do composto responsável pelo aroma de jacinto não é excepção.

---

<sup>1</sup> O grupo acetal caracteriza-se por apresentar um átomo de carbono ligado covalentemente a dois átomos de oxigénio, que por sua vez estão ligados a outros grupos constituintes.

### 1.1.3. Catálise heterogénea na reacção de acetalização

Como já foi referido anteriormente, a actividade da reacção de acetalização é potencializada com catalisadores ácidos. A acetalização a partir de aldeídos pode ocorrer na presença de ácidos fracos [2], enquanto a acetalização de cetonas necessita de ácidos fortes para que a reacção ocorra, tal como ácido sulfúrico, clorídrico ou *p*-toluenossulfónico (PTSA) [2, 4]. Contudo, a utilização destes ácidos apresenta várias limitações, como sejam, o recurso a reagentes caros, os procedimentos complexos e demorados, a produção de resíduos indesejados e a necessidade de neutralizar o meio ácido forte [2, 4]. Neste sentido, os catalisadores heterogéneos, nomeadamente os catalisadores ácidos sólidos, surgem como uma boa alternativa, oferecendo inúmeras vantagens, tais como, a separação fácil da mistura reaccional, o aumento da selectividade do produto desejado, a reutilização dos mesmos, os menores consumos energéticos e a possibilidade de controlar a selectividade, a adsorção de reagentes e produtos, além da força, e distribuição dos centros ácidos [2, 6-7].

Assim, neste trabalho de investigação, optou-se por utilizar um zeólito ultraestável do tipo Y (H-USY). Os zeólitos possuem centros ácidos de Brönsted, selectividade de forma devido à sua estrutura tridimensional regular [8] e, em particular, os zeólitos USY), cuja estrutura está representada na Figura 1.2, são conhecidos por possuírem baixa hidrofília e uma elevada estabilidade térmica, devido ao tratamento prévio de desaluminação por tratamento com vapor [9]. Apresentam, ainda, maior actividade catalítica do que os zeólitos não tratados [9].

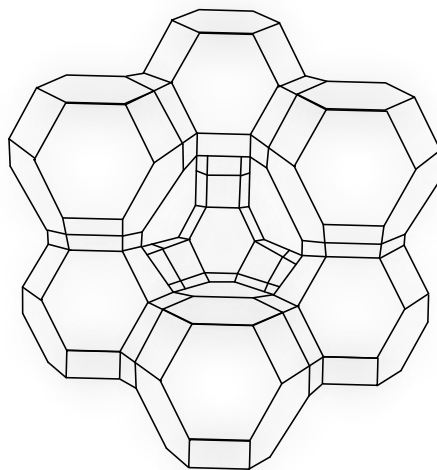


Figura 1.2 - Estrutura da cavidade de um zeólito Y (adaptado de [8]).

#### 1.1.4. Reactor de membrana catalítica com pervaporação acoplada

A reacção de acetalização do fenilacetaldeído com o glicerol apresenta limitações termodinâmicas, isto é, a reacção tende para um equilíbrio químico, do qual resultam baixas conversões [4, 10]. Duas das estratégias mais implementadas comercialmente, com o intuito de aumentar a conversão de uma reacção reversível, são a execução deste tipo de reacções usando largo excesso de um dos reagentes ou a remoção um dos produtos da reacção, de acordo com o Princípio de *Le Châtelier* [10]. Para aplicar a primeira estratégia mencionada, o reagente em excesso seria o glicerol, devido ao seu baixo custo comparativamente com o fenilacetaldeído. No entanto, o glicerol é um composto com elevado ponto de ebulição e de difícil separação, o que levaria a elevados gastos energéticos. Assim, este trabalho foca-se essencialmente na estratégia de remoção de um produto da reacção.

Segundo **Avelino Corma** e os seus colaboradores [2], a fim de maximizar a conversão da reacção de acetalização, efectuaram-se ensaios catalíticos recorrendo à destilação azeotrópica reactiva, usando o tolueno como solvente de extracção [2]. O tolueno e a água formam um azeótropo a 84,1 °C. Porém, à temperatura ambiente a água e o tolueno são imiscíveis. Assim, a água formada na reacção é destilada juntamente com o tolueno, no azeótropo. Quando condensada e arrefecida à temperatura ambiente, a água separa-se do tolueno e, sendo mais densa, deposita-se no colector dum aparelho de *Dean-Stark*. Portanto, durante o refluxo do tolueno, o subproduto da reacção é removido e, por conseguinte, o equilíbrio desloca-se no sentido da reacção directa.

A implementação de um processo alternativo à destilação reactiva aparenta ter bastante interesse, dado que, por um lado, os gastos energéticos exigidos são bastante elevados e, por outro, requerem elevados volumes de solvente [7, 10]. Além do mais, no que diz respeito ao estudo efectuado por **Avelino Corma** e os seus colaboradores, o tolueno usado no processo é um solvente tóxico e cancerígeno que, quando inalado, pode provocar náuseas, cansaço, sonolência, ou até mesmo perda de consciência [11].

Posto isto, faz todo o sentido aplicar uma nova estratégia de intensificação do processo, isto é, desenvolver um processo inovador que traga melhorias significativas nas dimensões do equipamento, no consumo energético, na geração de resíduos, nos custos de produção ou até mesmo na flexibilidade processual [7].

Neste sentido, surgem os reactores de membrana catalítica, que combinam a reacção e a separação de um produto num só passo [12], aumentando a conversão [4, 13]. Este produto é removido da mistura reaccional atravessando uma membrana selectiva, forçando assim o deslocamento do equilíbrio para a formação dos produtos [13]. Para promover adequadamente a separação procede-se a uma pervaporação, isto é, após a permeação, o subproduto é vaporizado por diferença de pressão parcial de vapor entre a alimentação e o permeado [14-15]. Esta “*driving-force*” pode ser obtida por arrastamento de um gás ou por aplicação de vácuo no compartimento do permeado [14]. Estes reactores são constituídos por duas câmaras, onde numa das câmaras circula a

fase líquida e na outra circula a fase gasosa [15]. As câmaras são separadas fisicamente pela membrana que, ao mesmo tempo, promove o contacto íntimo entre as duas fases. [16].

Para além da ausência de solvente, os benefícios da pervaporação num reactor de membranas catalíticas incluem o baixo consumo energético e a possibilidade de se conduzir a reacção à temperatura óptima de reacção [16-18].

A eficiência de separação na pervaporação pode ser controlada por manipulação da permeabilidade do produto a remover na membrana. De facto, apenas uma fracção da alimentação que é permeada através da membrana sofre uma mudança de fase de líquido a vapor e a pervaporação pode ser operada a uma temperatura que corresponde à temperatura óptima para a reacção [15]. Em comparação, na destilação reactiva a eficiência de separação é determinada pela volatilidade relativa [14-15, 17-18], o que obriga, por vezes, a operar a reacção a temperaturas superiores à temperatura óptima de reacção.

Os reactores de membrana catalítica com pervaporação têm sido frequentemente utilizados não só no tratamento de águas residuais, na área da biotecnologia, onde se usam membranas selectivas ao produto desejado, mas também nas reacções de esterificação e de desidrogenação ou na desidratação de solventes orgânicos, onde se usam membranas selectivas ao subproduto da reacção [10, 14].

#### **1.1.5. Membranas compósitas de álcool polivinílico reticuladas**

Nas reacções de acetalização utilizando reactores de membrana catalítica acoplados com pervaporação, onde se remove selectivamente a água da mistura reaccional, a membrana usada pode ser de natureza polimérica orgânica, de natureza inorgânica (membranas à base de cerâmicos ou metais), ou eventualmente de natureza híbrida [14, 16].

Comparando com as membranas poliméricas orgânicas, as inorgânicas têm maior estabilidade mecânica, térmica e química e maior resistência às elevadas quedas de pressão [7, 14] mas, por seu turno, são economicamente mais dispendiosas e de difícil preparação [16]. Como tal, quando a temperatura da reacção é baixa, isto é, não superior a 150 °C, a utilização de membranas orgânicas é mais adequada [15-16]. Por outro lado, existe uma vasta gama de polímeros orgânicos disponíveis que podem ser empregues para as mais variadas aplicações, como por exemplo, pervaporação, diálise, osmose inversa, ultrafiltração ou contactores de membranas [7].

Para além da resistência mecânica, térmica e química das membranas poliméricas orgânicas, existem mais dois parâmetros fundamentais, para reactores de membrana catalítica, que requerem ser maximizados: a permeabilidade e a selectividade da membrana ao produto desejado [16, 19]. Os principais factores que influenciam estes dois parâmetros são a mobilidade das cadeias poliméricas (ou seja, a rigidez da membrana), o espaçamento entre as mesmas e as interacções entre a fase

líquida e o polímero e a fase gasosa e o polímero [16]. Estudos recentes afirmam que quanto mais compactas e rígidas as membranas são, maior é a obstrução ao fluxo e, por isso, menor é a permeabilidade e maior é a selectividade às moléculas do produto desejado. Analogamente, uma maior distância entre cadeias corresponde a uma maior permeabilidade, mas a uma menor selectividade [16, 19-20]. Para controlar estes factores, tem-se desenvolvido novos polímeros através de técnicas de modificação da estrutura polimérica, tais como a copolimerização, as misturas de polímeros ou a reticulação, afim de se obter membranas adequadas para pervaporação, isto é, membranas mais permeáveis e selectivas ao composto que se pretende remover [14, 16, 19].

Neste trabalho experimental, o polímero usado para desenvolver as membranas foi o poli(álcool vinílico) (PVA). Este polímero sintético, obtido a partir da hidrólise do acetato de polivinilo (PVAc), [19, 21-22], possui grande afinidade com a água [14] devido à facilidade de formar pontes de hidrogénio através dos grupos hidroxilo. Esta interacção revela-se, portanto, fundamental nos parâmetros da permeabilidade e da selectividade das moléculas de água na membrana. Para além das propriedades de transporte de permeação e selectividade do PVA, a membrana deve ser cataliticamente activa, pelo que é necessário imobilizar o catalisador no polímero. Como o zeólito é um material inorgânico, a membrana possui uma natureza híbrida, caracterizando-se, além disso, por ser assimétrica, isto é, possuindo ao longo da espessura, duas zonas distintas, uma onde predomina o polímero e a outra onde se acumula o catalisador. Cada uma destas zonas exhibe diferentes propriedades de selectividade, permeabilidade e actividade catalítica.

Devido à sua resistência e estabilidade química, biocompatibilidade, capacidade de formação de filmes densos e boa transparência, este polímero hidrossolúvel possui diversas aplicações, nomeadamente na utilização em fibras, filmes, emulsificantes e na produção de adesivos sensíveis a pressão [19], de biosensores e de agentes controladores de libertação de fármacos [21-22]. As propriedades finais do PVA dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise do PVAc, sendo este último responsável pela cristalinidade, estabilidade térmica, solubilidade e inchamento em água [19].

A reticulação do PVA por substituição dos grupos hidroxilos aumenta, por um lado, a sua estabilidade mecânica, térmica e química e, por outro, altera o balanço hidrofílico-hidrofóbico da membrana, uma vez que bloqueia grupos OH, tornando-a portanto mais hidrofóbica [19]. Particularmente, no caso em estudo, a reticulação, colocando cadeias carbonadas que actuam como separadores entre as cadeias do polímero, evitando que estas se unam por pontes de hidrogénio, pode contribuir, até um certo ponto, para a melhoria das propriedades de transporte da membrana.

De entre os agentes reticulantes utilizados para o PVA destacam-se os dialdeídos, os ácidos dicarboxílicos e os anidridos cíclicos [19]. A reacção de reticulação do PVA por acetalização com glutaraldeído tem-se revelado o método mais interessante, pois esta reacção pode ser efectuada à temperatura ambiente e sem qualquer recurso a solvente orgânico [21], apesar da necessidade de ser catalisada em condições ácidas [21-22]. A reacção de reticulação do PVA com glutaraldeído dá-se entre um grupo carbonilo e dois grupos hidroxilos, formando-se uma molécula de água, que é característico da reacção de acetalização, tal como já foi descrito anteriormente. A esta reticulação



dá-se o nome de pontes de acetais.

Quando se pretende preparar membranas por transição de fase, isto é, por transformação controlada do polímero líquido para o estado sólido, a reticulação da membrana é também vista como uma boa estratégia de imobilização do catalisador, uma vez que a matriz polimérica aprisiona as partículas de catalisador [7]. No caso em estudo, existem interações intermoleculares que fortalecem o aprisionamento, nomeadamente, as pontes de hidrogénio entre o catalisador e os grupos hidroxilos do PVA. A imobilização do catalisador não deve, no entanto, alterar significativamente as características quer da membrana (permeabilidade, selectividade, estabilidade química, térmica e mecânica), quer do próprio catalisador [7].

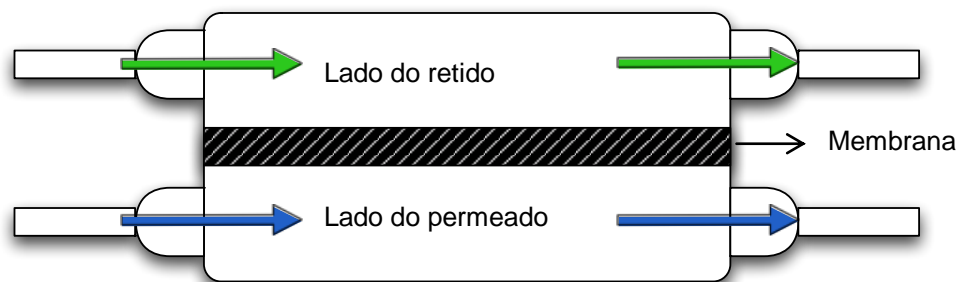
Como já foi mencionado anteriormente, nos últimos anos têm sido desenvolvidos métodos de modificação de polímeros com o objectivo de melhorar a permeabilidade e/ou selectividade das membranas. No que diz respeito ao balanço hidrofílico/hidrofóbico, para um possível processo de modificação é o tratamento de acetilação do PVA com anidrido acético, de modo a bloquear alguns grupos hidroxilo através da formação dos correspondentes ésteres acéticos, diminuindo assim a hidrofília da membrana (menor capacidade de formação de pontes de hidrogénio) [23].

No processo utilizando o reactor de membrana catalítica, as membranas de PVA acetiladas vão, por um lado, diminuir a sorção do glicerol e da água na membrana e, por outro, aumentar a sorção do fenilacetaldéido. Assim, a composição da mistura reaccional na proximidade imediata das partículas de catalisador pode ser manipulada, de forma a maximizar-se a velocidade da reacção.

#### **1.1.6. Modelação cinética**

A modelação cinética de reactores de membrana acoplados com pervaporação é de extrema importância quer na simulação do processo, quer na selecção das condições óptimas de reacção [15]. A modelação pode ser feita usando aproximações cinéticas, descrevendo a conversão da reacção em função do tempo e da concentração e descrevendo o fluxo através da membrana em função da concentração e das propriedades da membranas [15].

Um modelo matemático de um reactor de membranas é um conjunto de equações (algébricas e/ou equações diferenciais parciais ou ordinárias) que são capazes de simular a evolução das variáveis que descrevem o sistema modelado, de acordo com as condições operatórias (temperatura, pressão, composição, caudais, conversão, entre outros). Normalmente, estas equações baseiam-se nos balanços de momento, de massa e de energia escritas no lado do retido, no lado do permeado e na membrana, no caso de membranas catalíticas (Figura 1.3). Em certos casos, quando as reacções são isotérmicas os balanços energéticos podem ser desprezados [24].



**Figura 1.3 - Esquema genérico de um reator de membrana (adaptado de E. Fontananova *et. al.* [7]).**

No caso de membranas densas, podemos considerar que o transporte do permeado segue o mecanismo de solução-difusão [24], que obedece à Lei de Fick [25]. Para membranas porosas, o modelo de transporte do permeado deve conter, não só uma componente difusiva, mas também uma componente convectiva. No que toca a membranas catalíticas, deve-se ter em conta os balanços mássicos, energéticos e de momento na membrana, uma vez que, ao longo desta, ocorrem variações de concentração de reagentes e de produtos e, eventualmente, variações de temperatura [24].

Para além do tipo de membrana, a modelação deve ter em consideração a configuração do próprio reator. Pode-se então distinguir dois sistemas de reator de membranas [24]:

- Reactores de membrana tubulares, em que as variáveis de estado dependem de coordenadas axiais e/ou radiais;
- Reactores de membrana perfeitamente agitados, em que os balanços efectuados ao lado do retido, ao lado do permeado e à membrana (no caso das catalíticas), são descritos por variáveis globais.

Na última década têm sido desenvolvidos diversos modelos matemáticos para diferentes sistemas de reactores de membrana. **T. Tsotsis** e os seus colaboradores [10, 26] desenvolveram um modelo para um reator de membranas tubular numa reacção de esterificação do ácido acético com o etanol para produzir o acetato de etilo e água, utilizando uma membrana inerte. A membrana era constituída por uma camada interna polimérica densa (lado da reacção) e por uma camada externa inorgânica de suporte (lado do permeado). Considerou, ainda que a principal resistência ao transporte se dava na camada polimérica e que a resistência ao transporte na camada externa era desprezável.

**I. Agirre** e os seus colaboradores [21] também desenvolveram um modelo usando um reator de membranas tubular de leito fixo, em que a membrana inerte era nanoporosa e constituída por unidades orgânicas e cerâmicas. Foi aplicado o modelo cinético pseudo-homogéneo a uma reacção de acetalização do etanol e do butanal para produzir o 1,1-dietoxibutano e água, considerando-a como uma mistura ideal. Apesar de desprezar os efeitos de polarização da concentração e da temperatura, este modelo tem em conta os balanços energéticos e a queda de pressão (segundo a equação de Ergun) ao longo do reator.

**M. Sanz** e os seus colaboradores [28-29] empregaram esta técnica em reactor *batch* com unidade externa de pervaporação, numa reacção de esterificação de ácido acético com isopropanol para produzir acetato de isopropilo e água, catalisado por uma resina de permuta iónica (*Amberlyst 15*), sendo que esta reacção segue o modelo cinético pseudo-homogéneo, considerando uma mistura não-ideal (método UNQUAC<sup>2</sup>). A membrana utilizada foi a PERVAP<sup>®</sup> 2201, uma membrana densa de PVA reticulado com poli(acrilonitrilo), inerte e hidrofílica. Considerou-se que o modelo de transporte que mais se adequa a este tipo de membranas é o modelo da solução-difusão, tendo em conta a variação do coeficiente de difusividade, proveniente da Lei de Fick, com a variação da concentração de água e da temperatura na membrana.

Por outro lado, **A. Mendes** e os seus colaboradores desenvolveram [22] um modelo para um reactor de membrana catalítica perfeitamente agitado, para uma reacção genérica  $A \rightleftharpoons B$ , em que se consideraram membranas poliméricas densas com o catalisador homogeneousmente distribuído. Os autores assumiram estado estacionário e condições isotérmicas, pelo que os balanços energéticos foram desprezados. Este modelo também despreza a queda de pressão total entre o lado da reacção e o lado do permeado e assume que o transporte através da membrana segue a Lei de Fick, sendo que os coeficientes de sorção e de difusividade são constantes. **A. Mendes** e os seus colaboradores admitiram, ainda, que a concentração do reagente e do produto é igual quer na superfície do catalisador, quer nos espaços interpoliméricos e que a isotérmica de sorção de equilíbrio entre a fase gasosa e a superfície da membrana comporta-se de forma linear.

### 1.1.7. Técnicas de caracterização

Esta secção pretende abordar, de forma teórica, as técnicas de caracterização das membranas utilizadas no presente trabalho de investigação.

#### ***Ângulos de contacto***

O ângulo contacto é o ângulo formado entre a interface líquida e uma superfície sólida. A medição dos ângulos de contacto é um método que permite determinar a molhabilidade de uma superfície, sendo que também se utiliza esta técnica para calcular a energia de uma superfície. O termo molhabilidade descreve o contacto entre o líquido e a superfície sólida, resultante das

---

<sup>2</sup> O método UNQUAC (*UNiversal QUAsiChemical*) é um método que utiliza os coeficientes de actividade para descrever o equilíbrio entre fases. Este método é constituído por duas componentes: componente combinatória e componente residual. O primeiro termo entrópico quantifica o desvio à solubilidade ideal como resultado da diferença entre tamanhos e formas das moléculas da mistura. O segundo é um termo de correcção entálpica causado pelas interacções entre as moléculas.

interacções intermoleculares entre ambos [31].

Numa superfície plana, o ângulo de contacto é medido a partir de uma gota de líquido adequado em repouso sobre a superfície. Se o líquido é fortemente atraído à superfície sólida, então a gota espalha-se pela superfície e o ângulo de contacto formado será próximo de 0°. Se o líquido utilizado for água, quanto menor for a hidrofília da superfície, maior é o ângulo de contacto, sendo que para ângulos superiores a 90°, considera-se que a superfície é hidrofóbica [31].

A descrição teórica dos ângulos de contacto surge a partir da consideração de um equilíbrio termodinâmico entre três fases: A fase líquida da gota, a fase sólida da superfície e a fase gasosa do ambiente envolvente. Em equilíbrio termodinâmico, o potencial químico das três fases deve ser igual, segundo a equação de *Young* [31]:

$$0 = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma \cos \theta$$

**Equação 1.1**

onde  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma$  são, respectivamente, a energia interfacial sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás e  $\theta$  representa o ângulo de contacto. No entanto, esta equação adequa-se apenas a uma superfície perfeitamente plana. Caso a superfície seja rugosa ou apresente impurezas, pode levar a um desvio ao equilíbrio e, conseqüentemente, a um desvio ao ângulo de contacto previsto pela equação de *Young* [31].

### ***Ensaio de inchamento***

Os hidrogéis, como por exemplo o PVA reticulado com o glutaraldeído, são estruturas tridimensionais poliméricas com aparência sólida, formado por dois ou mais componente, em que um deles é um líquido. A capacidade dos hidrogéis incharem em água deve-se aos grupos hidrofílicos presentes nas cadeias poliméricas. A secção reticulante evita a dissolução do polímero no meio líquido mas também confere resistência mecânica aos hidrogéis [32].

O inchamento de qualquer rede polimérica (*swelling*) depende da natureza do polímero, da compatibilidade do polímero com o solvente e do grau de reticulação. A cinética de inchamento dos hidrogéis pode ser classificada como controlada por difusão (Fickiano) ou como controlada por relaxação (não Fickiano). O primeiro caso ocorre quando a difusão no hidrogel ocorre mais rapidamente que a relaxação das cadeias poliméricas. Logicamente, o segundo caso ocorre quando a difusão no hidrogel ocorre mais lentamente que a relaxação das cadeias poliméricas [32].

A velocidade de inchamento dos hidrogéis pode ser otimizada quando estes são submetidos a ambientes apropriados, como pH, temperatura, campo eléctrico e pressão óptima.

A percentagem de inchamento ( $H$ ), parâmetro que permite avaliar a afinidade do polímero para uma determinada substância líquida, [32]:

$$H = \frac{w_i - w_0}{w_0} \times 100\%$$

**Equação 1.2**

onde  $w_0$  é a massa inicial (ou massa seca) do polímero e  $w_i$  é a massa do polímero após equilíbrio com a substância líquida.

### ***Espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR)***

A espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de caracterização qualitativa que fornece informação útil para prever estruturas moleculares, sendo assim utilizada para identificar materiais, determinar composições de misturas, monitorizar o curso e a extensão de reacções [33].

A análise por espectroscopia de infravermelho (IV) baseia-se no princípio de que todas as grupos funcionais e ligações atómicas de uma molécula têm modos de vibração associadas a uma frequência específica. Intuitivamente, estas frequências situam-se na região do infravermelho do espectro electromagnético, ou seja, entre  $\sim 4000$  a  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ . Quando um feixe de radiação IV incide numa amostra, esta absorve tal radiação nas frequências que correspondem às frequências vibracionais dos grupos funcionais ou ligações atómicas, mas transmitem todas as outras frequências. Um espectrofotómetro de IV mede, então, as frequências transmitidas e gera um gráfico da energia transmitida em função da frequência, também denominado por espectro de IV. A identificação de substâncias é possível porque as diferenças na estrutura química do material dão origem a vibrações características e espectros de IV únicos, isto é, “impressões digitais” para cada material [33].

### ***Microscopia de força atómica (AFM)***

Um aparelho de microscopia de força atómica (AFM) consiste num *cantilever* (consola) com uma ponta afiada acoplada (sonda) na sua extremidade, que é usado para varrer a superfície da amostra. Normalmente, o *cantilever* tem um raio de curvatura na ordem dos nanómetros e é constituído por silício ou por nitreto de silício. Quando a ponta se aproxima da amostra, as forças (atractivas ou repulsivas) entre a superfície da amostra e a ponta conduzem uma deflexão do *cantilever*, de acordo com a Lei de Hooke. Dependendo do material da amostra, as forças medidas por AFM incluem a força de contacto mecânico, as forças de van der Waals, as forças de capilaridade, as forças electrostáticas, as forças magnéticas e as forças de solvatação. Um raio laser detecta e mede tais deflexões, monitorizando a topografia da superfície da amostra [34].

De uma forma geral, as principais vantagens desta técnica incluem o facto de não ser necessário qualquer tratamento prévio das amostras a analisar e o facto de qualquer tipo de material pode ser analisado [34].

Normalmente, os aparelhos de AFM podem operar em dois modos: modo repulsivo e modo atractivo. O primeiro é usado para materiais moles em que a ponta não entra em contacto com a superfície da amostra, sendo que a baixa resolução da imagem obtida é uma das limitações deste modo. O segundo modo é utilizado preferencialmente em materiais rígidos em que a ponta toca suavemente na amostra. Naturalmente, a desvantagem reside na possibilidade deste modo danificar a superfície da amostra [34].

### ***Microscopia electrónica de varrimento (SEM)***

O principal uso da microscopia electrónica de varrimento (SEM) é o estudo topográfico da superfície de uma amostra sólida (metais, cerâmicos, polímeros ou materiais de natureza biológica). Normalmente, a resolução destes instrumentos situa-se entre 1,5 e 3,0 nm, aproximadamente duas ordens de magnitude cima dos microscópios ópticos e uma ordem de magnitude abaixo dos microscópios de transmissão electrónica [34].

Esta técnica consiste num feixe de electrões que atravessa uma coluna lentes electromagnéticas até à superfície da amostra. O feixe é, então, rastreado sobre a superfície interagindo com os átomos que constituem a amostra, emitindo, consequentemente, um sinal constituído por feixes de electrões secundários, feixes raios-X ou radiações electromagnéticas. Este sinal, que contém informações topográficas e composicionais da amostra, é usado para modular uma imagem tridimensional da amostra [34].

## 1.2. Definição de objectivos

O objectivo deste trabalho de investigação, de acordo com a revisão bibliográfica, passa por desenvolver membranas catalíticas compósitas de PVA reticuladas com glutaraldeído e com zeólito H-USY imobilizado na sua estrutura polimérica. Estas serão aplicadas em reacções de acetalização do fenilacetaldeído com o glicerol num reactor de membrana catalítico acoplado com pervaporação, de modo a otimizar a conversão.

Pretende-se estudar as propriedades de transporte e de sorpção das membranas catalíticas segundo o efeito da carga, da reticulação e do balanço hidrofílico/hidrofóbico, através de um modelo cinético-difusional, sendo sugerida a hipótese de que, durante a reacção, ocorre melhoria de tais propriedades, em consequência da interacção das moléculas de acetal com as cadeias do polímero. Para tal, é necessário previamente fazer uma análise intensiva da reacção de acetalização em reactor *batch* usando o zeólito H-USY livre, onde se pretende desenvolver um modelo cinético que permita descrever um possível mecanismo reaccional e as interacções entre as espécies envolvidas e os centros activos do catalisador.

## 2. Materiais e Métodos

Neste capítulo apresentam-se os reagentes utilizados, descrevem-se os procedimentos da preparação e caracterização das membranas catalíticas, a sua codificação e, ainda, os ensaios catalíticos efectuados.

### 2.1. Reagentes utilizados

A seguinte tabela apresenta todos os reagentes utilizados neste trabalho com a respectiva fórmula molecular, peso molecular e fabricante.

**Tabela 2.1 – Reagentes utilizados no trabalho de investigação e as suas principais características.**

Reagentes	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Fabricante
Preparação de Membranas	Poli(álcool vinílico) ≥99% hidrolisado	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>x</sub>	Sigma-Aldrich CAS: 9002-89-5
	Glutaraldeído 50%	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Fluka-Analytical CAS: 111-30-8
	Anidrido acético	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Riedel-deHaën CAS: 108-24-7
Testes Catalíticos	Fenilacetaldéido ≥90%	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Sigma-Aldrich CAS: 122-78-1
	Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich CAS: 56-81-5
	Undecano ≥99%	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Sigma-Aldrich CAS: 1120-21-4
	Acetona ≥99,5%	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Sigma-Aldrich CAS: 67-64-1
	Tolueno ≥99,7%	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Sigma-Aldrich CAS: 108-88-3
	Anidrido Succínico	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	May&Baker LDT CAS: 108-30-5
	Ácido Sulfúrico 95-97%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich CAS: 7664-93-9
	Clorofórmio	CHCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich CAS: 67-66-3
	Azoto	N <sub>2</sub>	Air Liquide CAS: 7727-37-9

O zeólito H-USY utilizado foi fornecido pela ZEOLYST INTERNATIONAL, com o nome comercial CBV 720. Possui centros ácidos de Brönsted, tem uma razão de Si/Al = 15, uma área superficial de 720 m<sup>2</sup>/g, e um tamanho de célula unitário de 24,28 Å [35].



## 2.2. Preparação de membranas catalíticas

Neste trabalho, utilizou-se o mesmo procedimento em todas as membranas preparadas, independentemente do estudo a que estas se destinam. Para analisar os efeitos de cada parâmetro (carga de catalisador, reticulação e balanço hidrofílico-hidrofóbico), preparam-se diferentes membranas fazendo variar o respectivo parâmetro e fixando os restantes.

Prepararam-se soluções aquosas de 20 mL com 8% (p/p) de PVA ( $\geq 99\%$  hidrolisado), dissolvendo 1,6 g de PVA em água a 80 °C, durante duas horas e com agitação magnética. Após o a arrefecimento das soluções, adicionou-se 0,08, 0,16, 0,24 e 0,32 g de zeólito H-USY (Zeolyst, CBV720), para as membranas com 5, 10, 15, 20% de carga de catalisador, respectivamente. Homogeneizou-se a solução com agitação moderada, a fim de evitar a formação de espuma, durante 15 minutos. A massa de catalisador,  $m_{cat.}$ , é calculada a partir da massa de PVA,  $m_{PVA}$ , que constitui a membrana, ou seja:

$$m_{cat.} = m_{PVA} \times \%carga$$

**Equação 2.1**

Seguidamente, adicionou-se 1,820, 3,641, 5,661, 7,281 e 9,102 g de glutaraldeído a 1% (p/p), para preparar as membranas com 2, 4, 6, 8 e 10% de reticulação, respectivamente. Colocaram-se novamente as soluções sob agitação moderada. Para a determinação da massa de glutaraldeído admitiu-se que cada mole de glutaraldeído reage com 4 grupos hidroxilo, isto é, 4 moles de álcool vinílico (monómero do PVA), segundo a seguinte equação:

$$n_{GA} = \left( \frac{n_{AV} \times \%Retic}{4} \right) \Leftrightarrow m_{GA} = PM_{GA} \times \left( \frac{m_{AV} \times \%Retic}{PM_{AV} \times 4} \right)$$

**Equação 2.2**

onde  $n_{GA}$  e  $n_{AV}$  são, respectivamente, o número de moles de glutaraldeído e de álcool vinílico,  $PM_{GA}$  e  $PM_{AV}$  são, respectivamente, o peso molecular do glutaraldeído e de álcool vinílico e  $\%Retic$  é a percentagem de reticulação.

Após 5 minutos, transferiram-se as soluções para placas de Petri de plástico e colocaram-se num banho de ultra-sons durante 30 minutos. O ultra sons permitem, por um lado, o desarejamento da solução, e por outro, a dispersão homogénea do catalisador pela placa, uma vez que este tem tendência a formar grumos, o que levaria à formação de membranas mecânica e cataliticamente irregulares. Por fim, deixam-se as membranas a secar durante 48 horas, à temperatura ambiente.

## Tratamento de acetilação do PVA

Para as membranas com PVA acetilado, preparou-se uma solução contendo 5 g de PVA e 1,136 g de anidrido acético em 250 mL de acetona (p.a.), o que corresponde a um grau de acetilação teórico de 10%. Aqueceu-se a suspensão até 110 °C, com agitação magnética moderada (com a finalidade de regularizar a ebulição), e deixou-se a refluxar durante 24 horas. Filtrou-se a suspensão numa placa porosa e procedeu-se à lavagem do PVA tratado, recorrendo a uma extracção sólido-líquido em *soxhlet* com acetona. Após 24 horas de lavagem, secou-se o PVA acetilado numa estufa de vácuo, a 80°C, durante 4 horas.

Com o intuito de obter PVA acetilado com 20 e 30% de acetilação, repetiu-se este procedimento, adicionando 2,264 e 3,408 g de anidrido acético, respectivamente. A partir de cada amostra de PVA acetilado, fez-se a respectiva membrana, utilizando o procedimento anteriormente referido com 8% de PVA, 10% carga de catalisador e 2% de reticulação.

O cálculos das massas de anidrido acético,  $m_{AA}$ , tiveram por base o conceito de que uma molécula de anidrido acético bloqueia apenas um grupo hidroxilo na cadeia polimérica do PVA. No entanto, é necessário descontar o grupos hidroxilo que serão destinado à reticulação, ou seja:

$$n_{AA} = (1 - \%Retc) \times \%Acet \times n_{AV} \Leftrightarrow m_{AA} = \frac{PM_{AA}(1 - \%Retc) \times \%Acet \times m_{AV}}{PM_{VA}}$$

**Equação 2.3**

onde,  $\%Acet$  é a percentagem de acetilação teórico e  $PM_{AA}$  é o peso molecular de anidrido acético.

## 2.3. Codificação das membranas catalíticas

Com o intuito de simplificar a designação, e consequente identificação, conferiu-se com código “PVAC $aa$ GU $bb$ ” a cada membrana concebida, em que  $aa$  corresponde à percentagem de carga de catalisador relativamente à massa de PVA e  $bb$  corresponde à percentagem de reticulação relativamente ao número de moles de PVA. Para as membranas que foram submetidas a tratamento de acetilação adicionou-se a sigla “ACT $cc$ ”, em que  $cc$  corresponde ao grau de acetilação. A tabela seguinte resume esta codificação.

**Tabela 2.2 – Codificação das membranas preparadas neste trabalho experimental.**

	Código	% Carga	% Reticulação	% de Acetilação
<b>Efeito de Carga de Catalisador</b>	PVAC5GU2	5	2	-
	PVAC10GU2	10	2	-
	PVAC15GU2	15	2	-
	PVAC20GU2	20	2	-
<b>Efeito da Reticulação</b>	PVAC10GU4	10	4	-
	PVAC10GU6	10	6	-
	PVAC10GU8	10	8	-
	PVAC10GU10	10	10	-
<b>Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico</b>	PVAC10GU2ACT10	10	2	10
	PVAC10GU2ACT20	10	2	20
	PVAC10GU2ACT30	10	2	30

## **2.4. Caracterização das membranas catalíticas**

### **2.4.1. Espessura das membranas**

A espessura das membranas foi medida com recurso a um micrómetro com uma precisão de 0,001 mm (Braive Instruments, S.A.). Para cada membrana realizaram-se 20 medições em diferentes locais da superfície e determinou-se a espessura por média aritmética.

### **2.4.2. Ensaio de inchamento**

A percentagem de inchamento das membranas catalíticas foi determinada imergindo, em 5 mL de um solvente, uma amostra de cada membrana, previamente pesadas. Testou-se o inchamento em água, fenilacetaldéido e glicerol, durante 24 horas à temperatura ambiente. Após este período, prensaram-se as amostras com papel absorvente para retirar o excesso de solvente e pesaram-se novamente. Para calcular a percentagem de inchamento relativamente ao peso seco das membranas, foi necessário pesar outro conjunto de amostras e secá-las na estufa de vácuo a 80°C, durante 24 horas.

### **2.4.3. Ângulos de contacto**

Para determinar os ângulos de contacto, utilizou-se um goniómetro com o respectivo *software* (CAM100 série 110057), que captura 20 imagens sucessivas, intercaladas por 10 microsegundos, de uma gota de água mili-Q depositada sobre uma amostra de membrana. O *software* determina o ângulo de contacto,  $\theta$ , medindo o ângulo formado pela intersecção da recta base da superfície da membrana com a recta tangente à gota.

Para preparar as amostras das membranas, espalhou-se 2 a 3 gotas de cada solução de PVA em lâminas, já com catalisador e com o agente reticulante adicionado. Deixaram-se estas em repouso durante 48 horas, de modo a que as gotas sequem e reticulem, de forma a criarem um filme sobre a lâmina.

#### **2.4.4. Espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR)**

Utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier em amostras de PVA virgem e PVA acetilado utilizando pastilhas de KBr, num FTIR *Spectrometer Spectrum* 1000 da PERKIM-ELMER. Aplicou-se esta técnica também a fragmentos das membranas **PVAC10GU4**, **PVAC10GU6**, **PVAC10GU8** e **PVAC10GU10**. Todas as amostras foram previamente secas numa pistola de vácuo a 80 °C durante 48 horas.

#### **2.4.5. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)**

Foi efectuada microscopia electrónica de varrimento (SEM) às membranas com o seguinte código: **PVAC5GU2**, **PVAC10GU2**, **PVAC10GU10** e **PVAC10GU2ACT10**. Para tal, utilizou-se um *Scanning Eletron Microscope – Hitachi S-2400*.

#### **2.4.6. Microscopia de Força Atómica (AFM)**

A topografia da superfície das membranas **PVAC5GU2**, **PVAC10GU2**, **PVAC20GU2**, **PVAC10GU10**, **PVAC10GU2ACT10** e **PVAC10GU2ACT30** foi analisada através de um microscópio de força atómica Asylum MFP-3D, utilizando o modo atractivo.

## 2.5. Testes de actividade catalítica

### 2.5.1. Reacção de acetalização com destilação azeotrópica

Efectuou-se um ensaio da reacção de acetalização com destilação azeotrópica da água numa montagem do tipo *Dean-Stark*, tal como está representado na Figura 2.1, num banho de silicone com agitação magnética a 700 rpm e controle de temperatura (Heidolph – EKT 3001).



**Figura 2.1 - Montagem experimental, do tipo *Dean-Stark*, da reacção de acetalização.**

Ao reactor, adicionou-se 14 mL de glicerol, 200 mL de tolueno, 1 mL de undecano e 114 mg de Zeólito H-USY, que foi previamente activado na pistola de vácuo a 120°C durante 12 horas. Aqueceu-se o banho até 160 °C e após o refluxo de tolueno ter estabilizado, iniciou-se a reacção através da adição de 12 mL de fenilacetaldéido. Recolheram-se periodicamente amostras de 1 mL para análise por cromatografia gasosa (GC) no 1º, 15º e 30º minuto de reacção e posteriormente de 30 em 30 minutos, durante 5 horas. Cada amostra foi centrifugada a 2500 rpm (J.P. SELECTA s.a. – CENTRONIC 7000577) durante 5 minutos e, em seguida, foi retirado o líquido sobrenadante para um frasco de amostra.

### 2.5.2. Reacção de acetalização em *batch* com zeólito H-USY

Efectuaram-se ensaios da reacção de acetalização em *batch* onde se estudou a variância dos resultados, o efeito da temperatura e a desactivação. Em todos os estudos fizeram-se montagens iguais, utilizando um balão de duas tubuladuras equipado com condensador em banho de silicone, com controlo de temperatura, tal como se pode observar na Figura 2.2.



Figura 2.2 – Montagem experimental das reacções em *batch* utilizando zeólito H-USY.

Para iniciar estas reacções, primeiramente, aqueceu-se 14 mL de glicerol e 1 mL de undecano (padrão interno) até à temperatura de reacção (parâmetro que varia consoante o estudo) e, após esta estabilizar, adicionou-se 12 mL de fenilacetaldeído.

As reacções tiveram uma duração média de 8h (tempo suficiente para atingir o equilíbrio químico), a uma velocidade de rotação de 700 rpm, e foi-se recolhendo amostras periodicamente. Depois centrifugadas durante 5 minutos a uma velocidade 2500 rpm, separou-se o líquido sobrenadante para ser analisado por cromatografia gasosa.

O estudo da variância dos resultados consistiu em 5 reacções em condições idênticas de temperatura (cerca de 100 °C) e velocidade de agitação, onde se utilizaram 114 mg de Zeólito H-USY, que foi previamente activado na pistola de vácuo a 120 °C durante 12 horas.

Para o estudo do efeito da temperatura, consideraram-se as reacções anteriores a 100 °C, tendo-se realizado mais 3 reacções a temperaturas diferentes, mais concretamente, a 110, 120 e 130 °C, igualmente com 114 mg de Zeólito H-USY.

Para o estudo da desactivação do catalisador, fizeram-se 3 repetições sequenciais de uma reacção efectuada a 100 °C com 114 mg de zeólito H-USY, recuperando-se e reutilizando-se o catalisador. Para recuperar o catalisador, lavou-se a mistura reaccional com acetona e colocou-se num banho de ultra-sons durante 15 minutos. Em seguida, centrifugou-se a mistura numa centrífuga SETA-IEC (Oil Test Centrifuge) a 2500 rpm durante 20 minutos. Separou-se a maior parte do líquido sobrenadante da fase sólida e repetiu-se este procedimento mais duas vezes. Por fim, activou-se o catalisador na pistola de vácuo, a 120 °C durante 12 horas. Devido a inúmeros erros sistemáticos na fase de recuperação do catalisador, verificou-se algumas perdas de massa, pelo que ao longo dos ensaios catalíticos a massa de zeólito foi diminuindo.

A Tabela 2.3 resume a forma como as condições reaccionais variam consoante o estudo efectuado.

**Tabela 2.3 – Variação das condições reaccionais para o estudo das variâncias dos resultados, efeito da temperatura e desactivação do catalisador.**

Estudos realizados	Condições reaccionais			
	Número de ensaios catalíticos	Temperatura da reacção (°C)	Massa de catalisador (mg)	Velocidade de agitação (rpm)
Estudo da variância dos resultados	5	100	114	700
Estudo do efeito da temperatura	4	100		
		110		
		120		
		130		
Estudo da desactivação do catalisador	4 (consecutivos)	100	114	
			105	
			89	
			86	



### 2.5.3. Reacção de acetalização em *batch* com membranas catalíticas

De acordo com a Tabela 2.2, foram desenvolvidas 11 membranas catalíticas com características diferentes para estudar a efluência de três parâmetros, pelo que se efectuaram 11 reacções em *batch* em montagens semelhantes à montagem da Figura 2.2. Cortaram-se as membranas em forma de discos com 5 mm de diâmetro e procedeu-se às reacções de forma análoga à reacção *batch* com zeólito H-USY, a 100 °C e a 700 rpm, em que se deixou previamente as membranas catalíticas em contacto com o glicerol durante 24 horas a 100 °C.

As amostras recolhidas não continham catalisador, pelo que não foi necessário centrifuga-las. Na tabela seguinte apresenta-se a massa de membrana e o tempo a que esta foi submetida em cada reacção.

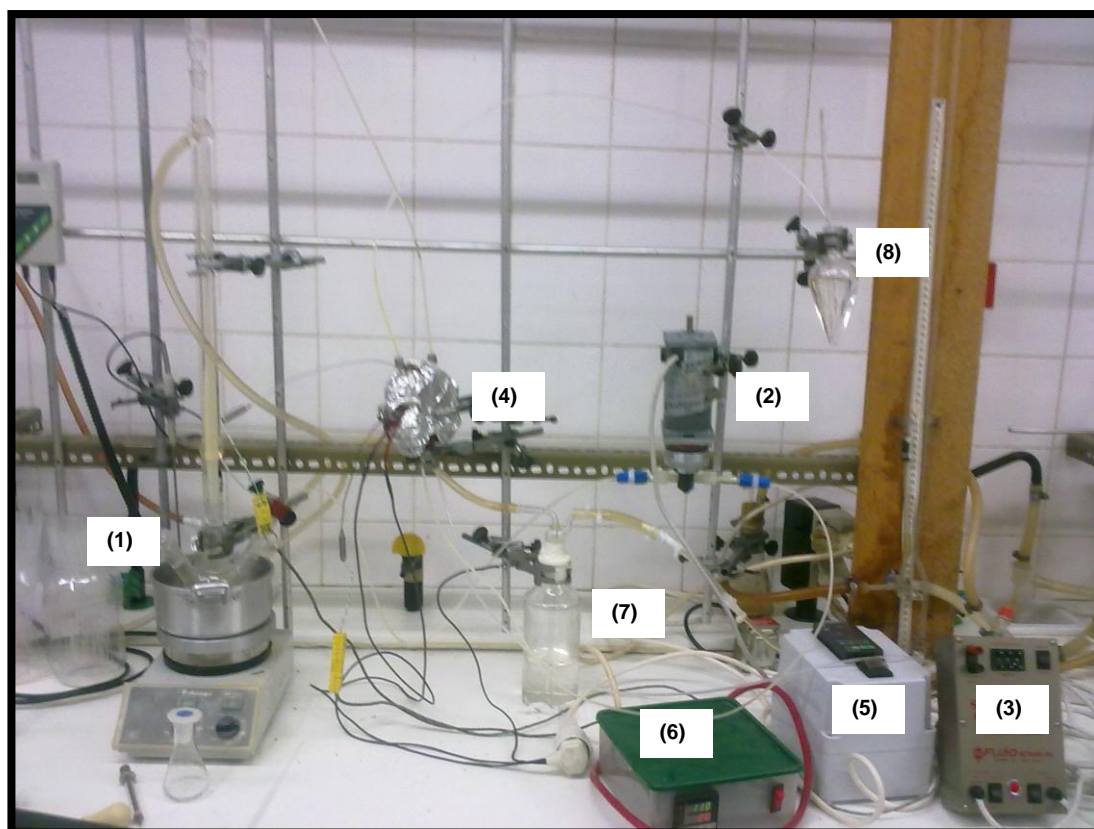
**Tabela 2.4 – Variação das condições reaccionais para as reacções em *batch* utilizando memmbranas catalíticas.**

	Membrana Catalítica	Massa de membrana no reactor (g)	Tempo de reacção (h)
Efeito de Carga de Catalisador	PVAC5GU2	0,527	30
	PVAC10GU2	0,713	9
	PVAC15GU2	0,733	9
	PVAC20GU2	0,523	77
Efeito da Reticulação	PVAC10GU4	0,781	78
	PVAC10GU6	0,879	56,5
	PVAC10GU8	0,844	57,5
	PVAC10GU10	0,793	56
Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico	PVAC10GU2ACT10	0,736	56
	PVAC10GU2ACT20	0,751	55
	PVAC10GU2ACT30	0,738	55

Para estudar a estabilidade química das membranas catalíticas, efectuaram-se três reacções consecutivas utilizando a mesma membrana catalítica. Após a reacção da membrana **PVAC5GU8**, procedeu-se à sua recuperação e posterior lavagem. Para tal, lavou-se o catalisador com acetona e metanol, em proporções volumétricas iguais, à temperatura ambiente, durante 2 horas e sob agitação magnética. Em seguida, submeteu-se a mistura a um banho de ultra-sons, durante 15 minutos. Após a decantação da fase líquida, lavou-se a membrana novamente com acetona e metanol, em proporções volumétricas iguais, durante 2 horas à temperatura ambiente e sob agitação magnética. Por fim, decantou-se a fase líquida e deixou-se a membrana a secar numa estufa a 80 °C, durante 24 horas.

#### 2.5.4. Reacção de acetalização em reactor de membrana

A partir de outro conjunto de membranas com as mesmas condições apresentadas na Tabela 2.2, tentou-se proceder a testes catalíticos em reactor de membrana. No entanto, apenas foi possível realizar as reacções com as membranas **PVAC5GU2**, **PVAC10GU8** e **PVAC10GU2ACT10**. As limitações deste processo deveram-se, principalmente, à ruptura da membrana, às fugas de azoto no sistema e ao sobreaquecimento do reactor. Na Figura 2.3 está ilustrada a montagem para esta reacção.



**Figura 2.3 – Montagem experimental da reacção de acetalização em reactor de membrana. (1) balão de alimentação, (2) bomba de pistão rotativo, (3) controlador de caudal, (4) reactor de membrana, (5) controlador de temperatura interno, (6) controlador de temperatura externo, (7) sistema de absorção gás-líquido e (8) solução de identificação de água permeada.**

Para realizar uma reacção neste reactor, primeiramente, carregou-se o balão de alimentação (1) com 35 mL de glicerol, 30 mL fenilacetaldeído e com 2,5 mL de undecano (padrão interno) e iniciou-se a agitação (250 rpm) e o aquecimento da mistura reaccional até aos 100 °C. De seguida, iniciou-se a circulação da mistura reaccional, a um caudal 12,42 mL/min, a partir de uma bomba de pistão rotativo FMI LAB PUMP MODEL RHV – FLUID METERING, INC. (2), controlado pelo controlador de caudal FMI STROKE RATE CONTROLLER MODEL V200 – FLUID METERING, INC.

(3). Concomitantemente, aqueceu-se o reactor de membranas (4), até 100 °C, utilizando uma fita térmica (resistência envolvida em borracha de silicone), a uma velocidade de 1,67 °C/min, controlada pelo controlador de temperatura interno (RKC INSTRUMENT INC. – REX-P48) (5). Para evitar o sobreaquecimento da fita utilizou-se um controlador externo ao reactor (RKC INSTRUMENT INC. – REX-C100) (6). No instante em que a temperatura interna do reactor atinge os 100 °C, admite-se que a reacção começa e, como tal, recolhe-se amostras periodicamente para serem analisadas por GC. Inicia-se ainda a passagem de azoto pelo reactor, a 170 mL/min, que é desidratado previamente num sistema de absorção gás-líquido (7), conteúdo ácido sulfúrico a 95-97%. O caudal de azoto é controlado por um rotâmetro (OMEGA® – FL-3103SA) e calibrado através de um caudalímetro (ver recta de calibração no Anexo A)

Após a passagem no reactor, a corrente de azoto é conduzida até um balão em forma de pêra (8), que contém uma solução de 2,582 g de anidrido acético em 100 mL de acetona e cerca de 1 mL de undecano (padrão interno). Dada a alta volatilidade da acetona, com o decorrer da reacção foi necessário repor o volume desta. Periodicamente, também se recolheram amostras para análise por GC.

As conexões entre o reactor de membranas e o balão de alimentação (circulação da fase líquida) e entre o reactor de membranas e o balão da solução de anidrido acético (circulação da fase gasosa) foram feitas com tubagens de PFA de 1/8 in. de diâmetro (SWAGELOK® – PFA-T2-030-10).

As membranas foram cortadas na forma de discos, com cerca de 7,2 cm de diâmetro, e coladas entre dois discos de aço inox perfurados, com cerca de 4 mm de diâmetro, tal como se pode verificar na Figura 2.4. Desta forma, a membrana consegue tolerar as variações de pressão entre a câmara da fase gasosa e da fase líquida e, assim, evitar eventuais rupturas da matriz polimérica. No caso da membrana **PVAC10GU10**, esta foi previamente suportada num filme de PTFE (MILLIPORE – FLUOROPORE™ MEMBRANE FILTERS FSLW09025), afim de lhe conferir uma resistência mecânica “extra”.



**Figura 2.4 – Reactor de membranas desmontado.**

Na Tabela 2.5 apresentam-se as variações das condições reacionais para os testes catalíticos bem sucedidos, neste tipo de reactores.

**Tabela 2.5 – Variação das condições reacionais para os testes de actividade catalítica em reactor de membrana.**

Membrana Catalítica	Massa de membrana no reactor (g)	Tempo de reacção (h)	Informação adicional
PVAC5GU2	1,46	56,4	Fuga na corrente de azoto, pelo que não se recolheu amostras na solução de anidrido acético.
PVAC10GU10	0,733	102,3	-
PVAG10GU2ACT10	0,523	79	A solução de anidrido acético não continha undecano.

### 2.5.5. Análise das amostras recolhidas

As amostras recolhidas em cada reacção foram analisadas por cromatografia gasosa (GC) utilizando-se um cromatógrafo Konik HRGC 3000-C equipado com um detector de ionização de chama, FID (*Flame Ionization Detector*), e uma coluna BGB-1 (poli-dimetilsiloxano) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. Na Tabela 2.6 apresenta-se o programa de temperatura utilizado, sendo a temperatura do injector de 200 °C e a temperatura do detector de 300 °C.

**Tabela 2.6 – Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.**

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial	100 °C
Isotérmica 1	2 min
Velocidade de aquecimento	10 °C/min
Temperatura intermédia	140 °C
Isotérmica 2	0 min
Velocidade de aquecimento	20 °C/min
Temperatura final	320 °C

Na Tabela 2.7 apresentam-se os factores de resposta calculados para o fenilacetaldéido e para o acetal relativamente ao padrão interno, o undecano (ver Anexo B). Estes valores correspondem ao declive da recta obtida por regressão linear das razões molares do composto em questão e do padrão interno em função da razão das áreas obtidas por integração dos respectivos picos cromatográficos:

$$\frac{n_i}{n_{c11}} = F_r \times \frac{A_i}{A_{c11}}$$

**Equação 2.4**

em que  $n_i$  e  $n_{c11}$  são o número de moles do componente  $i$  e do undecano, respectivamente, e  $A_i$  e  $A_{c11}$  são os valores das áreas dos picos dos cromatogramas do componente  $i$  e do undecano, respectivamente.

**Tabela 2.7 – Factores de resposta do fenilacetaldéido e do acetal, relativamente ao undecano, na cromatografia gasosa.**

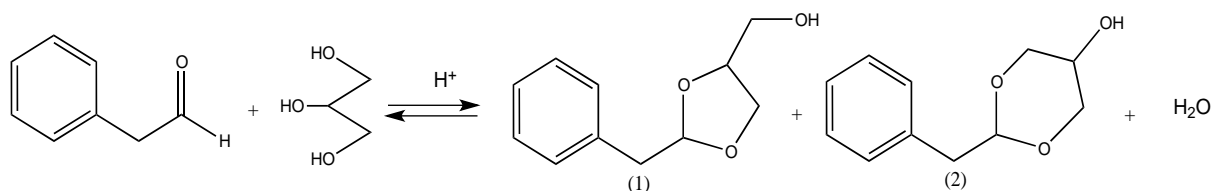
<b>Composto</b>	<b>Factor de resposta</b>	<b>Coefficiente de correlação</b>
<b>Fenilacetaldéido</b>	1,1832	0,97724
<b>Acetal</b>	0,673	0,97627

Nas reacções em reactor de membrana, onde foram recolhidas amostras na solução de anidrido succínico, assumiu-se que os factores de resposta do anidro succínico e do ácido succínico de 1, em relação ao padrão interno.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Catalisador livre

O zeólito H-USY foi testado em reacção de acetalização do fenilacetaldeído com o glicerol (ver Figura 3.1) em reactor *batch*, por forma a obter dados cinéticos que permitam propor mecanismos reaccionais e determinar os correspondentes, como sejam, as constantes cinética, de equilíbrio, de adsorção de cada espécie, a energia de activação e as entalpias de reacção e de adsorção de cada espécie.



**Figura 3.1 – Mecanismo reaccional de acetalização do fenilacetaldeído com o glicerol. Formação de 2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano (1) e de 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano (2).**

Para cada experiência, calculou-se o número de moles de fenilacetaldeído e de acetal ao longo do tempo, recorrendo aos factores de resposta obtidos pela recta de calibração das razões molares do fenilacetaldeído/acetal e do padrão interno em função da razão das áreas obtidas por integração dos respectivos picos cromatográficos. Após a normalização do número de moles de fenilacetaldeído e de acetal, determinou-se a conversão experimental, dividindo o número de moles de acetal ao longo do tempo pelo o número de moles inicial de fenilacetaldeído.

##### 3.1.1. Ensaio catalíticos

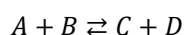
###### 3.1.1.1. Modelação cinética e Análise de variância

Nesta secção propõem-se um modelo reaccional que descreva, não só o comportamento da reacção ao longo do tempo, mas também as interações das espécies envolvidas com os centros activos do zeólito, admitindo que a mistura reaccional é uma mistura ideal. A partir de cinco ensaios catalíticos (réplicas) nas mesmas condições operacionais (12 mL de fenilacetaldeído, 14 mL de glicerol, 114 mg de zeólito H-USY, à pressão atmosférica e T=100 °C) cujas amostras foram

recolhidas com a mesma periodicidade, obteve-se uma média de valores experimentais de conversão. A estes valores ajustaram-se os modelos cinéticos seguidamente descritos

### **Modelo Pseudo-homogéneo**

O modelo pseudo-homogéneo (PH) assume que a reacção se dá apenas em fase líquida, isto é, a reacção dá-se entre moléculas não adsorvidas, apesar de todas as espécies envolvidas terem a capacidade de adsorver nos centros activos. A equação química pode então ser descrita da seguinte forma:



$A \equiv$  Fenilacetaldeído

$B \equiv$  Glicerol

$C \equiv$  2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano e 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano

$D \equiv$  Água

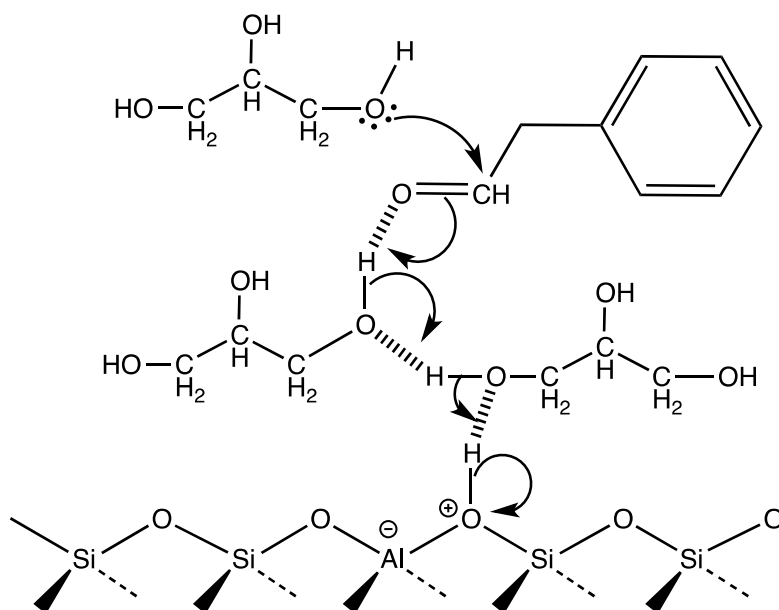
A partir da lei cinética é possível descrever a variação da conversão da reacção ao longo tempo segundo a equação Equação 3.1, a qual está deduzida no Anexo C.1.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k' \cdot C_{A0} \left( (1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{Ke} \right)$$

**Equação 3.1**

em que  $W$  é a massa de catalisador utilizada no teste de actividade catalítica ( $\text{g}_{\text{cat}}$ ),  $V$  é o volume da mistura reaccional (L),  $k'$  é a constante cinética ( $\text{L}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $C_{A0}$  é a concentração inicial da espécie A ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $X$  é a conversão da reacção e  $\theta_B$  é definido como a razão entre a concentração inicial de B e a concentração inicial de A. Uma possível interpretação para este mecanismo reaccional está apresentada na Figura 3.2, em que a catálise ocorre por transferência dos prótons, proveniente dos centros activos, de molécula em molécula de glicerol até protonar o grupo carbonilo do aldeído, desencadeando a reacção.



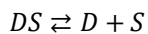
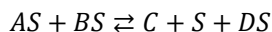
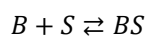
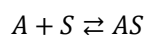


A ligação ..... representa ponte de hidrogénio

**Figura 3.2 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo pseudo-homogéneo.**

### **Modelo Langmuir-Hinshelwood**

O modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) assume que a reacção ocorre entre espécies adsorvidas. Apesar de todas as espécies adsorverem, esta hipótese considera que a reacção de superfície dá origem apenas a um produto adsorvido, tal como se pode verificar no seguinte mecanismo proposto:



$A \equiv$  Fenilacetaldeído

$B \equiv$  Glicerol

$C \equiv$  2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano e 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano

$D \equiv$  Água

$S \equiv$  Centro Activo livre

Por norma, a velocidade de um mecanismo reaccional é dado pela velocidade do passo controlador, ou seja, pelo passo mais lento. Como tal, dependendo do passo controlador, a variação da conversão ao longo do tempo pode seguir andamentos diferentes. Apresenta-se em seguida as equações que descrevem a variação da conversão ao longo do tempo admitindo a adsorção de um reagente, a reacção em superfície e a dessorção de um produto como passos controladores do mecanismo. No Anexo C.2 apresenta-se a dedução de tais equações.

**Mecanismo admitindo a reacção de superfície como passo controlador (LH-RS):**

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0} \left( \frac{(1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{Ke_{ap}}}{(1 + K_A C_{A0}(1-X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X)^2} \right)$$

**Equação 3.2**

**Mecanismo admitindo a adsorção do fenilacetaldéido como passo controlador (LH-RA):**

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{(1-X) - \frac{X^2}{(\theta_B - X)Ke_{ap}}}{1 + \frac{K_A C_{A0} X^2}{Ke_{ap}(\theta_B - X)} + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X} \right)$$

**Equação 3.3**

**Mecanismo admitindo a dessorção da água como passo controlador (LH-RD):**

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{\frac{(\theta_B - X)(1-X)}{X} - Ke_{ap}X}{1 + K_A C_{A0}(1-X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + \frac{K_D C_{A0}(1-X)(\theta_B - X)}{Ke_{ap}X}} \right)$$

**Equação 3.4**

onde  $K_A$ ,  $K_B$ ,  $K_C$  e  $K_D$  são as constantes de adsorção da espécie A, B, C e D ( $L \cdot mol^{-1}$ ), respectivamente e  $k_{ap}$  e  $Ke_{ap}$  são a constante cinética aparente e a constante de equilíbrio aparente, respectivamente. As unidades destas dependem da do passo controlador do mecanismo.

A seguinte sequência de figuras pretende ilustrar como funciona este mecanismo. Inicialmente, uma molécula de fenilacetaldéido e de uma molécula de glicerol podem adsorver em dois centros activos próximos (Figura 3.3). Eventualmente, através de pontes de hidrogénio, o glicerol pode interagir com oxigénios da superfície. Após o ataque do par electrónico não ligante do oxigénio ao carbocatião (Figura 3.4), a molécula formada pode girar em torno das suas ligações, facilitando a formação do grupo dioxano (Figura 3.5) e ficando a molécula de água adsorvida (Figura 3.6).

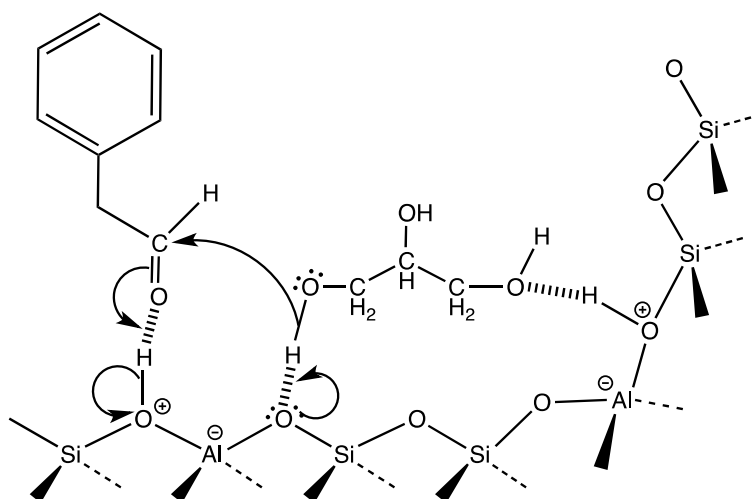


Figura 3.3 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (parte 1).

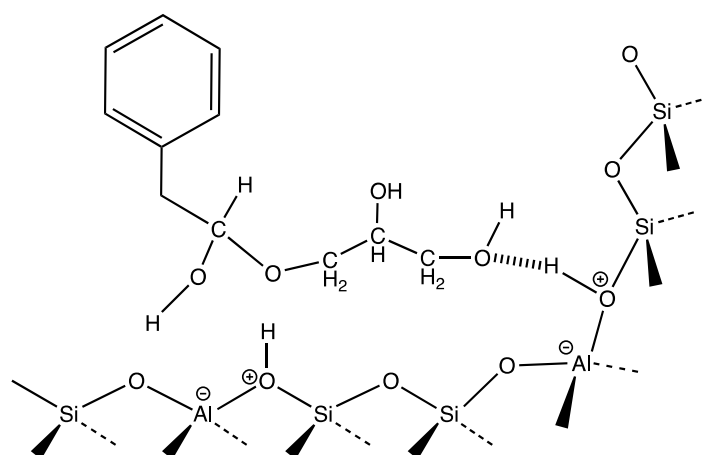


Figura 3.4 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (parte 2).

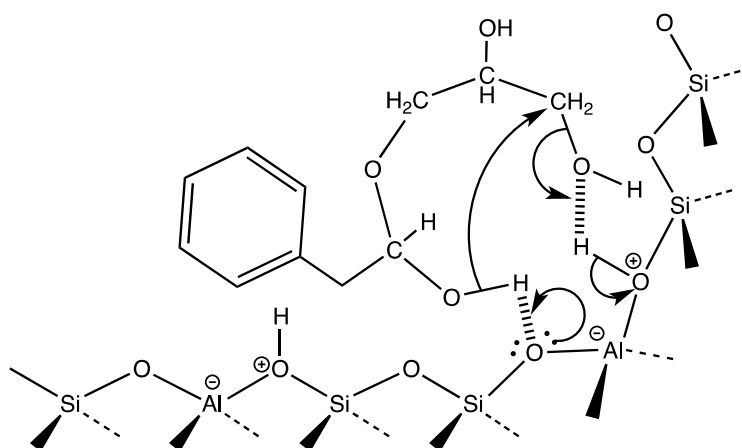
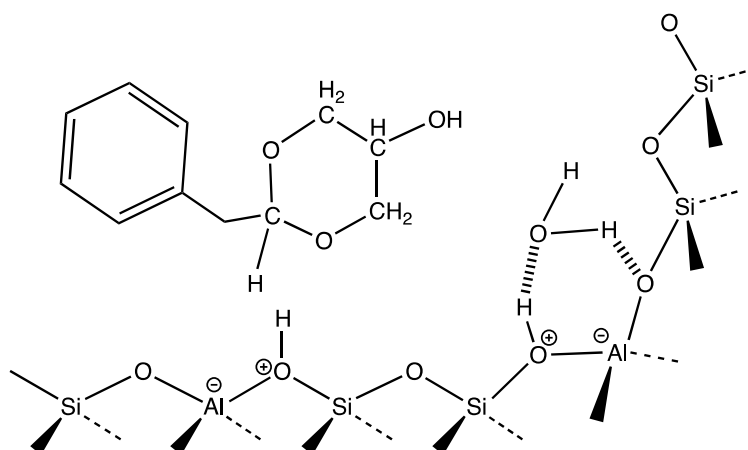


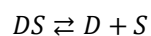
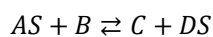
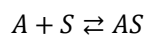
Figura 3.5 - Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (parte 3).



**Figura 3.6 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (parte 4).**

### ***Modelo Eley-Rideal***

Apesar de todas as espécies terem a capacidade de interagir com os centros activos do catalisador, para a reacção, o modelo Eley-Rideal assume que apenas um dos reagentes adsorve, o qual, por seu turno, interage com o reagente que não adsorve, tal como se propõe no seguinte mecanismo:



$A \equiv$  Fenilacetaldeído

$B \equiv$  Glicerol

$C \equiv$  2-benzil-4-hidroxi-1,3-dioxanolano e 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano

$D \equiv$  Água

$S \equiv$  Centro Activo

Tal como o modelo Langmuir-Hinshelwood, o modelo Eley-Rideal pode ser descrito por vários passos reaccionais, pelo que a velocidade do mecanismo é dado pelo passo controlador do mecanismo. Assim obtém-se as seguintes hipóteses (ver dedução em Anexo C.3):

**Mecanismo admitindo a reacção de superfície como passo controlador (ER-RS):**

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0} \left( \frac{(1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{e_{ap}}}}{1 + K_A C_{A0}(1-X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X} \right)$$

**Equação 3.5**

**Mecanismo admitindo a adsorção do fenilacetaldéido como passo controlador (ER-RA):**

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{(1-X) - \frac{X^2}{(\theta_B - X)K_{e_{ap}}}}{1 + \frac{K_A C_{A0} X^2}{K_{e_{ap}}(\theta_B - X)} + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X} \right)$$

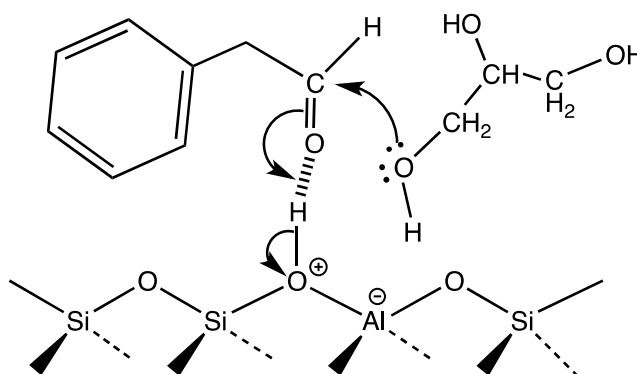
**Equação 3.6**

**Mecanismo admitindo a dessorção da água como passo controlador (ER-RD):**

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{\frac{(1-X)(\theta_B - X)}{X} - K_{e_{ap}}X}{1 + K_A C_{A0}(1-X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + \frac{K_D C_{A0}(1-X)(\theta_B - X)}{K_{e_{ap}}X}} \right)$$

**Equação 3.7**

Da Figura 3.7 à Figura 3.10 apresenta-se uma possível ilustração do mecanismo, em que apenas um dos reagentes adsorve nos centros activos, neste caso, a molécula de fenilacetaldéido. Após a protonação do aldeído, a ligação do grupo carbonilo quebra-se formando um carbocatião. Em seguida, surge ataque dos electrões não ligantes do oxigénio do álcool (Figura 3.7). A formação do dioxolano dá-se pela desidratação esquematizada na Figura 3.9.



**Figura 3.7 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Eley-Rideal (parte 1).**

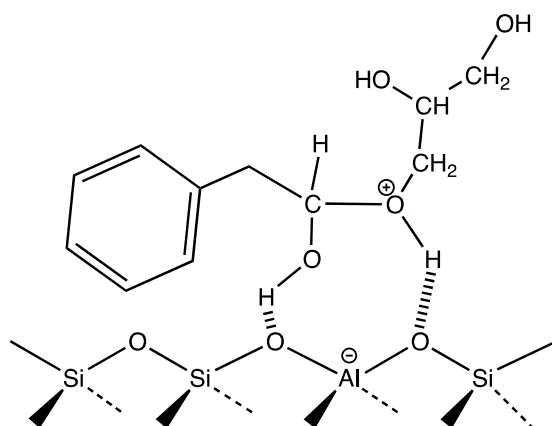


Figura 3.8 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Eley-Rideal (parte 2).

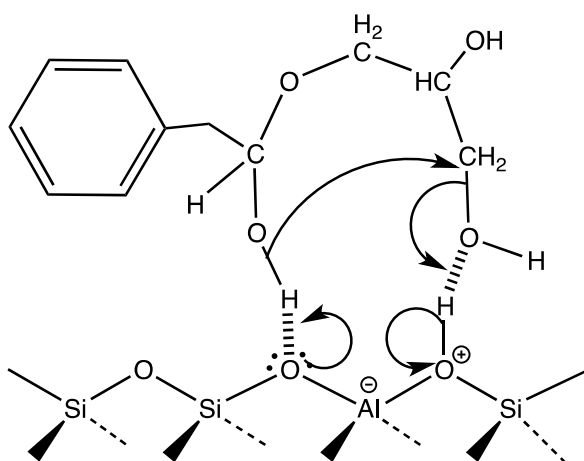


Figura 3.9 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Eley-Rideal (parte 3).

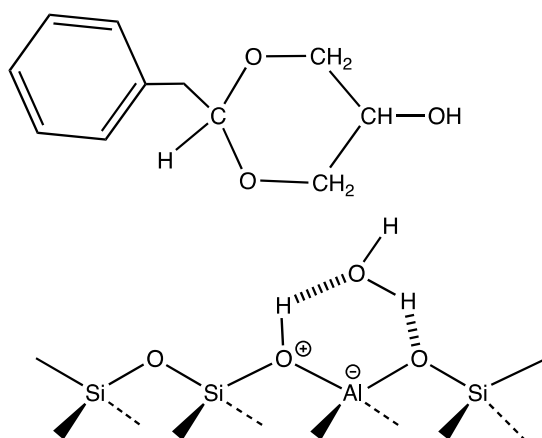


Figura 3.10 – Representação esquemática do mecanismo reaccional segundo o modelo de Eley-Rideal (parte 4).

O ajuste de cada modelo apresentado às conversões médias experimentais foi feito recorrendo ao *software* MATLAB® (ver o programa no Anexo D). O programa desenvolvido tem como *input* um vector que contém valores iniciais das constantes envolvidas no modelo e que foram visualmente ajustadas, numa primeira fase. Através destes valores, o programa determina a soma dos quadrados dos desvios (erro) entre os valores de conversão médios e os valores de conversão calculados e vai iterando até minimizar tal erro. Como resultado, o programa devolve um vector com valores das constantes optimizadas para um erro minimo. Devolve, ainda, uma matriz contendo a variação da conversão calculada pelo modelo ao longo do tempo.

De referir que a constante de equilíbrio, a qual define o patamar da curva da conversão, é considerada como parâmetro de ajuste apenas no modelo pseudo-homogéneo e toma-se o valor dado como parâmetro fixo nos restantes modelos, eliminando, desta forma uma fonte variação de erro.

Para averiguar se um determinado modelo é estatisticamente aceite e para avaliar qual o melhor modelo que descreve o andamento da conversão da reacção, procede-se a uma análise de variância através do teste F. Este permite comparar a razão de variâncias ( $F_c$ ) com o valor da distribuição F para um nível de significância  $\alpha$ . Neste caso,  $F_c$  é a razão entre a variância devido ao *lack-of-fit* (entre os valores experimentais médios e os valores calculados pelo ajuste) e a variância do erro puro (associado à diferença entre os valores experimentais de cada réplica e os valores médios experimentais), segundo a Equação 3.8.

$$F_c = \frac{\sigma_{LF}^2}{\sigma_{PE}^2} = \frac{\frac{LFSS}{g \cdot l_{LF}}}{\frac{PESS}{g \cdot l_{PE}}} = \frac{\frac{RSS - PESS}{g \cdot l_{LF}}}{\frac{PESS}{g \cdot l_{PE}}} = \frac{\left[ \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \hat{X}_i)^2 \right] - \left[ \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)^2 \right]}{\frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}{rn(m-1)}}$$

**Equação 3.8**

onde  $\sigma_{LF}^2$  e  $\sigma_{PE}^2$  são, respectivamente, a variância devido ao *lack-of-fit* e a variância do erro puro;  $RSS$ ,  $LFSS$  e  $PESS$  são, respectivamente, a soma dos quadrado dos desvios dos resíduos, do *lack-of-fit* e do erro puro e  $g \cdot l_{LF}$  e  $g \cdot l_{PE}$  são os graus de liberdade relativos ao *lack-of-fit* e ao erro puro, respectivamente.  $X_{ij}$  corresponde à conversão experimental em cada uma das  $m$  réplicas,  $\hat{X}_i$  corresponde à conversão calculada para as  $n$  amostras por réplica,  $\bar{X}_i$  corresponde ao valores de conversão experimental média.  $r$  é o número de observações por amostra e  $p$  é o número de parâmetros de ajuste. Na Tabela 3.1 apresentam-se os valores de  $r$ ,  $m$ ,  $n$  e  $p$  para a determinação do  $F_c$ . Denote-se que o valor de  $p$  depende do modelo aplicado, ou seja, para o modelo pseudo-homogéneo  $p$  é igual a 2, enquanto para os restantes modelos é igual a 5, tal como se pode observar desde a Equação 3.1 até à Equação 3.7.

**Tabela 3.1 – Valores dos parâmetros para o cálculo do  $F_c$ .**

Parâmetro	Valor
<b>r</b>	1
<b>m</b>	5
<b>n</b>	14
<b>p</b>	2 ou 5

Após determinar  $F_c$ , obtiveram-se valores de nível de significância a partir de uma ferramenta *online* [36] introduzindo como *input* os graus de liberdade para o *lack-of-fit* ( $rmn - p - rn(m - 1)$ ) e para o erro puro ( $rn(m - 1)$ ) e, naturalmente, o valor de  $F_c$ . Na Tabela 3.2 apresentam-se os resultados obtidos para cada modelo testado.

**Tabela 3.2 – Níveis de significância para cada modelo testado.**

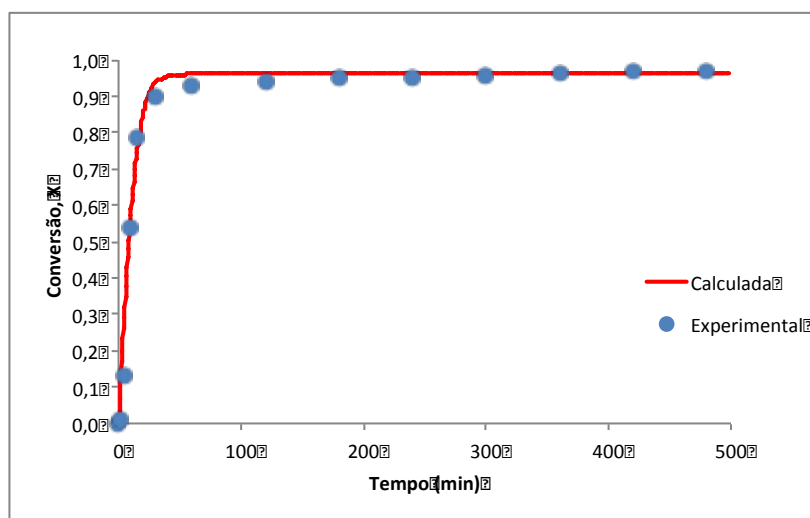
Modelo	Nível de Significância, $\alpha$ (%)
<b>PH</b>	-
<b>LH-RS</b>	0,042
<b>LH-RA</b>	-
<b>LH-RD</b>	0,002
<b>ER-RS</b>	0,002
<b>ER-RA</b>	-
<b>ER-RD</b>	0,002

Como se pode observar, não foi possível encontrar nenhum nível de significância para os modelos PH, LH-RA e ER-RD, pelo que estatisticamente estes modelos não são aceites. Por outro lado, os modelos LH-RS, LH-RD, ER-RS e ER-RD são estatisticamente aceites, sendo que o modelo LH-RS é aquele que aparenta ajustar-se melhor aos valores médios experimentais, pois apresenta maior nível de significância.

A faujasite (zeólito) é constituída por uma estrutura tridimensional perfeitamente geométrica (ver Figura 1.2) que apresenta supercavidades. Apenas estas têm dimensão suficiente para conterem as moléculas de ambos os reagentes e, como tal, devem conter os átomos de alumínio que caracterizam os centros ácidos. A rede cristalina na supercavidade é constituída por 48 átomos “T” (silício e alumínio) e o zeólito H-USY fornecido possui uma razão silício/alumínio de 15, o que significa que provavelmente existem 3 centros ácidos disponíveis por supercavidade. Portanto, tanto o mecanismo de Eley-Rideal como o de Langmuir-Hinshelwood parecem ser possíveis, justificando assim o resultado obtido.



A título de exemplo apresentam-se, na Figura 3.11, a curva cinética experimental e a calculada, segundo o modelo LH-RS.



**Figura 3.11 – Gráfico da variação da conversão média experimental e da conversão calculada pelo modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo controlador.**

Na Tabela 3.3 apresenta-se a análise de variância usando o teste F do melhor modelo. A soma dos quadrados dos resíduos, do *lack-of-fit* e do erro puro foi determinado recorrendo às Equação 3.9, Equação 3.10 e Equação 3.11, respectivamente. No Anexo E apresentam-se os cálculos efectuados para a determinação destes parâmetros, não só para o melhor modelo mas também para todos os modelos propostos.

$$RSS = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \hat{X}_i)^2$$

**Equação 3.9**

$$LFSS = \left[ \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \hat{X}_i)^2 \right] - \left[ \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)^2 \right]$$

**Equação 3.10**

$$PESS = \left[ \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)^2 \right]$$

**Equação 3.11**

**Tabela 3.3 – Análise de variâncias para o modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície a controlar o mecanismo.**

	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Variância ( $\sigma$ )
<b>Resíduos</b>	RSS (0,30020)	$rmn - p$ (65)	$\frac{RSS}{rmn - p}$ (0,00462)
<b>Lack-of-fit</b>	LFSS (0,11963)	$rmn - p - rn(m - 1)$ (9)	$\frac{LFSS}{rmn - p - rn(m - 1)}$ (0,01329)
<b>Erro puro</b>	PESS (0,18058)	$rn(m - 1)$ (56)	$\frac{PESS}{rn(m - 1)}$ (0,00322)
$F_c$	$\frac{\sigma_{LF}^2}{\sigma_{PE}^2}$ (4,122078)	Nível de significância	0,042%

Em relação aos parâmetros de ajuste do melhor modelo obteve-se os seguinte resultados, sendo que o valor da constante de equilíbrio, obtida através pelo modelo pseudo-homogéneo, é de 26,2821.

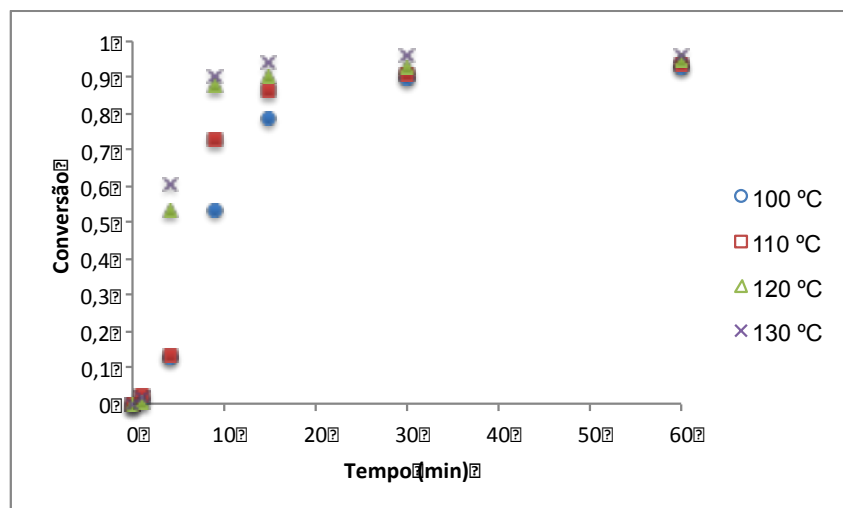
**Tabela 3.4 – Resultados dos parâmetros de ajuste do melhor modelo.**

$k'_{ap}(\text{L}^2.\text{mol}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$K_A(\text{L}.\text{mol}^{-1})$	$K_B(\text{L}.\text{mol}^{-1})$	$K_C(\text{L}.\text{mol}^{-1})$	$K_D(\text{L}.\text{mol}^{-1})$
0,0144	0,3512	0,0197	0,0200	0,0103

### 3.1.1.2. Efeito da temperatura

Nesta secção pretende-se não só avaliar o comportamento da reacção com a temperatura mas também determinar a energia de activação da reacção e as entalpias da reacção de acetalização e das reacções de adsorção. Para tal, realizaram-se ensaios catalíticos a diferentes temperaturas, mantendo constante as restantes condições operatórias. Procedeu-se a ensaios a 110, a 120 e a 130 °C, para além das reacções a 100 °C em que se utilizou as conversão experimentais médias da

secção anterior. Na Figura 3.12, apresenta a variação da conversão durante os primeiros 60 minutos de reacção (no Anexo F.1 apresentam-se as curvas cinéticas completas). Como se pode observar, o aumento da temperatura parece levar ao aumento da conversão, para um determinado instante, atingindo-se mais rapidamente o patamar de equilíbrio.



**Figura 3.12 – Variação da conversão nos primeiros 60 minutos da reacção a diferentes temperaturas.**

Para cada ensaio calcularam-se as constantes (parâmetros de ajuste) envolvidas na reacção, recorrendo ao ajuste do melhor modelo, já determinado. Na Tabela 3.5 apresentam-se tais valores com o aumento da temperatura e, como se pode observar, não existem variações significativas nas constantes de adsorção das espécies B, C e D, comparativamente com as restantes.

**Tabela 3.5 – Valores das constantes determinadas a partir do melhor modelo, para diferente temperaturas.**

T (°C)	$k'_{ap}(\text{L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$Ke_{ap}$	$K_A(\text{L}.\text{mol}^{-1})$	$K_B(\text{L}.\text{mol}^{-1})$	$K_C(\text{L}.\text{mol}^{-1})$	$K_D(\text{L}.\text{mol}^{-1})$
100	0,2567	26,2810	0,3512	0,0197	0,0200	0,0103
110	0,2736	38,6662	0,2882	0,0178	0,0200	0,0095
120	0,3070	42,2816	0,1467	0,0215	0,0206	0,0098
130	0,3040	72,7508	0,1499	0,0213	0,0206	0,0099

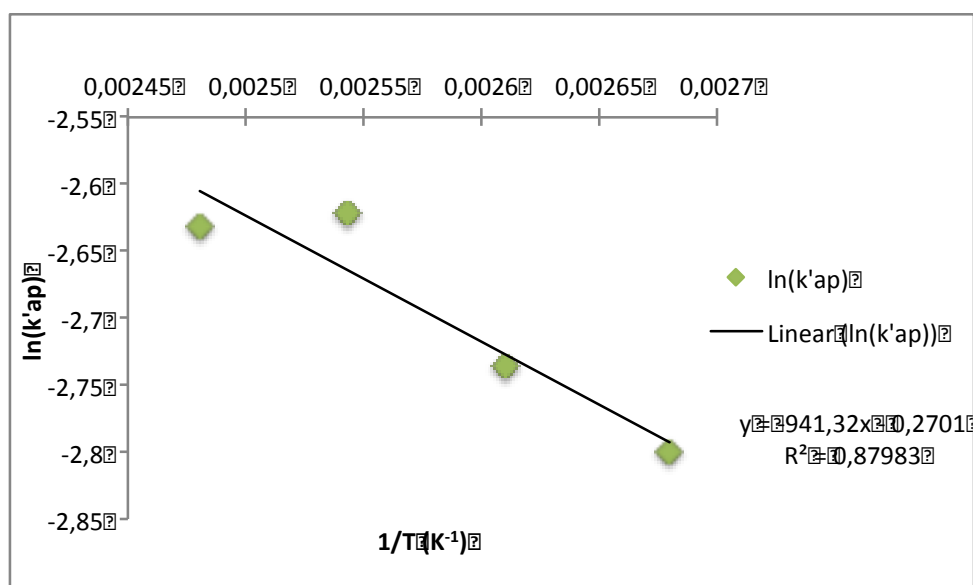
A energia de activação pode ser estimada através da linearização da equação de Arrhenius (Equação 3.12), que descreve a variação da constante cinética da reacção com a temperatura [37].

$$k'_{ap} = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Leftrightarrow \ln k'_{ap} = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

**Equação 3.12**

onde  $A$  é o factor pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de activação ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e  $R$  a constante dos gases perfeitos ( $8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

Traçando a recta de tendência do gráfico da variação de  $\ln k_{ap}$  em função de  $\frac{1}{T}$ , obtém-se a razão  $\frac{E_a}{R}$  que corresponde ao declive obtido. Pela Figura 3.13 pode-se constatar que o valor obtido foi de 941,32, o que corresponde a uma energia de activação de  $7,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Figura 3.13 – Variação de  $\ln(k'_{ap})$  em função do inverso da temperatura.**

A entalpia de reacção padrão ( $\Delta H^\circ_r$ ) pode ser determinado recorrendo à equação de van't Hoff, que relaciona a dependência da constante de equilíbrio com a temperatura [37], segundo a Equação 3.13.

$$Ke = Ke_{(Tr)} \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ_r}{RT}\right) \Leftrightarrow \ln(Ke) = \ln(Ke_{(Tr)}) - \frac{\Delta H^\circ_r}{R} \times \frac{1}{T}$$

**Equação 3.13**

onde  $Ke_{(Tr)}$  é a constante de equilíbrio a uma temperatura de referência ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Com esta equação é também possível determinar as entalpias de adsorção de cada espécie.

Traçando a recta de tendência do gráfico da variação de  $\ln Ke$  em função de  $\frac{1}{T}$ , obtém-se a razão  $\frac{\Delta H^\circ_r}{R}$  que corresponde ao declive obtido. Pela Figura 3.14 pode-se constatar que o valor obtido foi de 4716,1, o que corresponde a uma entalpia de reacção padrão de  $39,21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este valor indica que a reacção é endotérmica, isto significa que é necessário fornecer calor ao sistema para a reacção se dar.

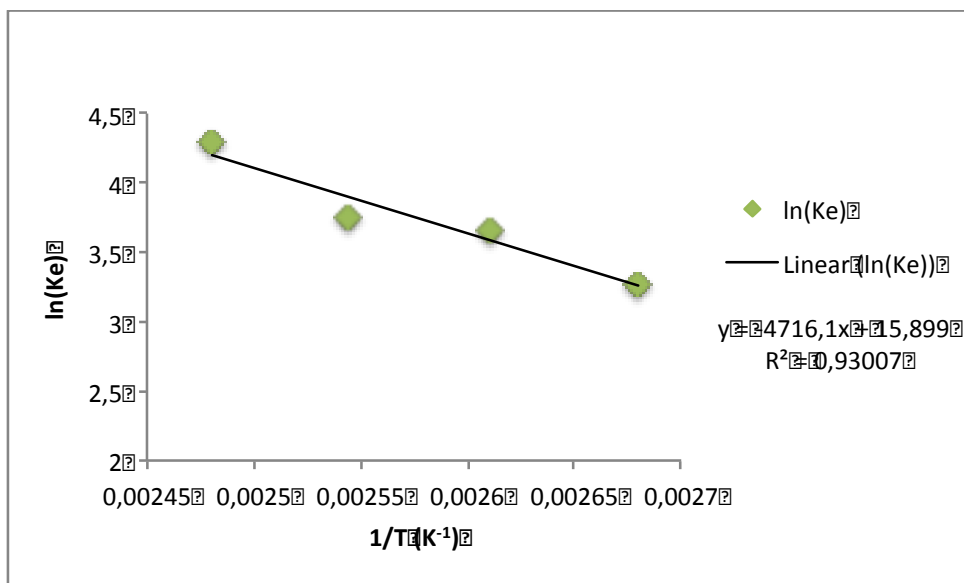


Figura 3.14 – Variação de  $\ln(K_e)$  em função do inverso da temperatura.

De forma análoga, calculou-se as entalpias de adsorção padrão de todas as espécies (ver Tabela 3.6) e, da Figura 3.15 à Figura 3.18, apresentam-se os respectivos gráficos de  $\ln K_i$  em função de  $\frac{1}{T}$  ( $i = A, B, C$  ou  $D$ ).

Tabela 3.6 – Valores de entalpias de adsorção calculadas para as espécies A, B, C e D.

$\Delta H^\circ_{ads_A} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H^\circ_{ads_B} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H^\circ_{ads_C} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H^\circ_{ads_D} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
-40,51	3,59	1,48	2,66

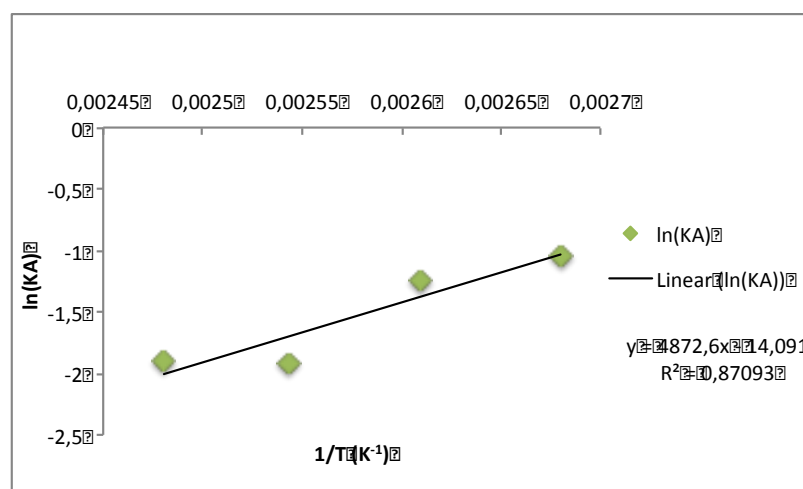


Figura 3.15 – Variação de  $\ln(K_A)$  em função do inverso da temperatura.

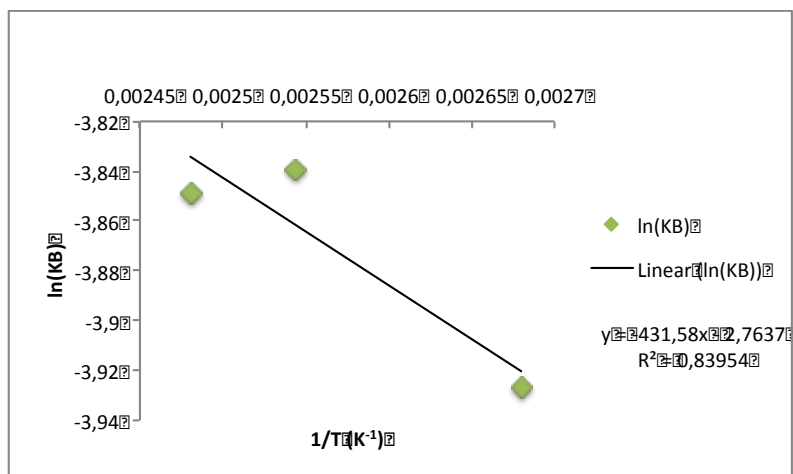


Figura 3.16 – Variação de  $\ln(K_B)$  em função do inverso da temperatura.

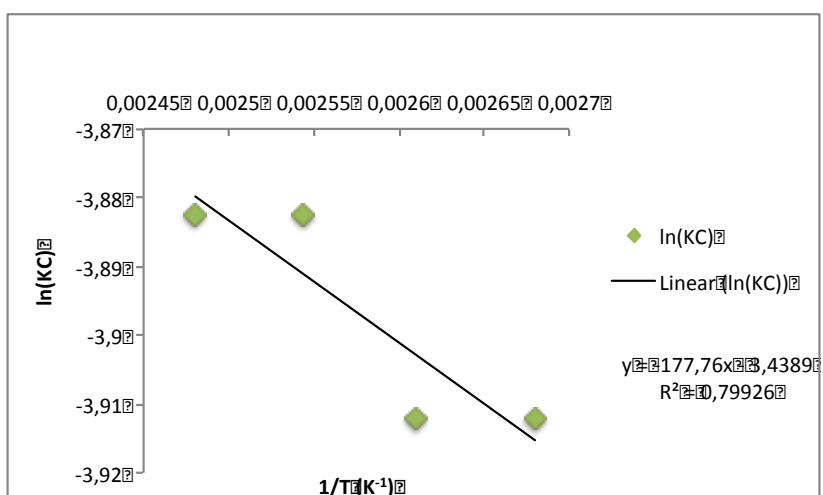


Figura 3.17 – Variação de  $\ln(K_C)$  em função do inverso da temperatura.

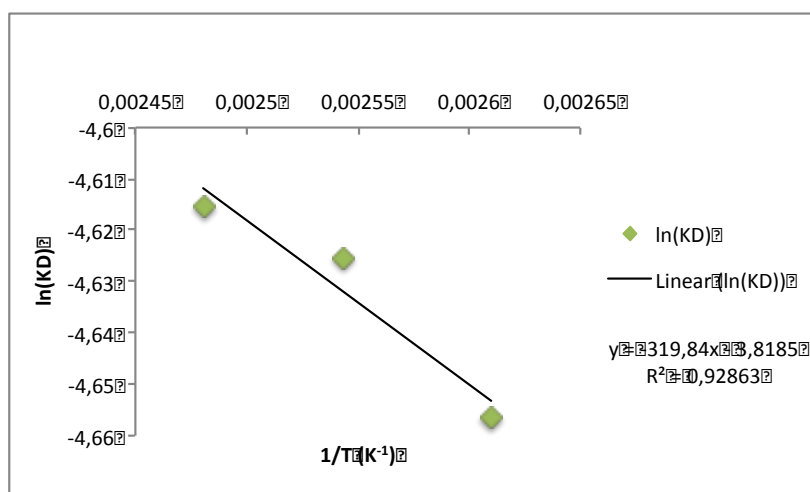


Figura 3.18 – Variação de  $\ln(K_D)$  em função do inverso da temperatura.

### 3.1.1.3. Efeito da desactivação do zeólito H-USY

Com vista a estudar-se a estabilidade do zeólito H-USY, decidiu-se fazer ensaios de reutilização, a 100 °C, em que uma mesma amostra de catalisador é utilizada em ensaios consecutivos, após uma lavagem com acetona e metanol entre cada reacção. No Anexo F.1 apresentam-se as curvas cinéticas correspondentes às reutilizações.

A actividade catalítica do zeólito na reacção de acetalização foi determinada como a velocidade máxima da reacção, calculada a partir do declive máximo das curvas cinéticas. Pela Figura 3.20 constata-se que a actividade não diminui de forma sucessiva, como seria esperado. Ao invés, ocorreu uma diminuição drástica na 1ª reutilização, em seguida uma subtil diminuição na 2ª reutilização e, finalmente, um aumento acentuado na 3ª reutilização.

A lavagem do catalisador tem como objectivo remover os produtos da reacção e os reagentes que ficaram por reagir nos poros do catalisador, que bloqueiam o acesso aos centros activos. O aumento verificado sugere que o catalisador poderá ter sido submetido a uma lavagem insuficiente antes de proceder à 1ª e 2ª reutilização. De entre as espécies envolvidas, as moléculas de glicerol são as que têm mais dificuldade em ser removidas, devido à formação de múltiplas pontes de hidrogénio que podem formar. Possivelmente, poderá também ocorrer a formação de oligómeros de glicerol (Figura 3.19), os quais apresentam ainda menos mobilidade.

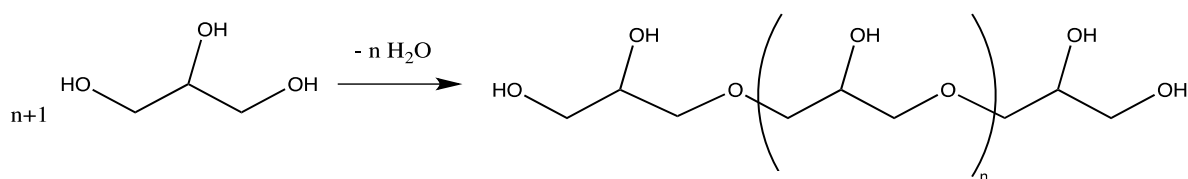


Figura 3.19 – Reacção de formação de oligómeros de glicerol.

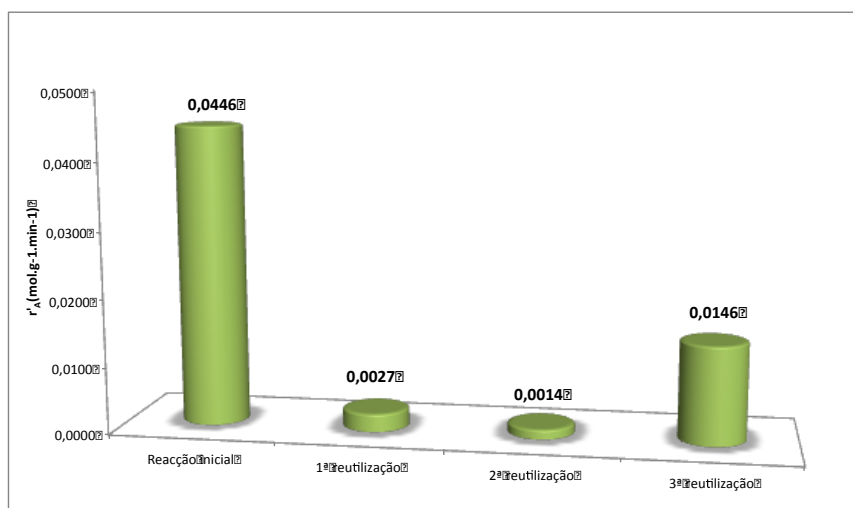


Figura 3.20 – Actividades catalíticas do zeólito H-USY e das suas reutilizações.

Desprezando a 1ª e a 2ª reutilização, pode verificar-se que após a 3ª reutilização a actividade do catalisador decai para, aproximadamente, um terço da actividade da reacção inicial.

## 3.2. Catalisador suportado em membranas de PVA

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos referente às membranas desenvolvidas, bem como à sua caracterização e aos testes catalíticos efectuados.

### 3.2.1. Preparação das membranas catalíticas

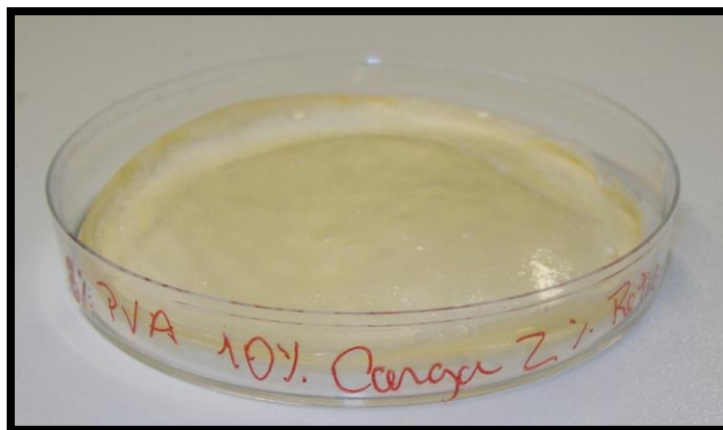
Preparam-se 2 réplicas de cada membrana, de acordo com a Tabela 2.2 (22 membranas no total). A preparação das membranas catalíticas foi bem sucedida, em termos morfológicos, segundo o procedimento já descrito. Todas as membranas preparadas e utilizadas em testes catalíticos apresentaram um aspecto semelhante, pelo que esta técnica parece ser reprodutível. Esta afirmação é também suportada pela variação pouco significativa das massas e das espessuras medidas para cada membrana, que estão apresentadas na Tabela 3.7.

**Tabela 3.7 – Massas (g) e espessuras (mm) das membranas catalíticas produzidas e utilizadas em testes catalíticos**

Reactor	Código	Massa (g)	Espessura (mm)
Batch	PVAC5GU2	1,589	0,237
	PVAC10GU2	1,660	0,238
	PVAC15GU2	1,643	0,238
	PVAC20GU2	1,660	0,262
	PVAC10GU4	1,622	0,246
	PVAC10GU6	1,731	0,263
	PVAC10GU8	1,683	0,247
	PVAC10GU10	1,725	0,254
	PVAC10GU2ACT10	1,669	0,284
	PVAC10GU2ACT20	1,670	0,250
	PVAC10GU2ACT30	1,683	0,249
Reactor de membranas	PVAC5GU2	1,710	0,212
	PVAC10GU10	1,615	0,253
	PVAC10GU2ACT10	1,760	0,288



Aparentemente, as membranas apresentam uma distribuição de catalisador com padrões circunferenciais concêntricos, resultado do banho de ultra-sons. Em algumas, surgiram pequenas bolhas de ar na superfície que ficou em contacto com a atmosfera, pelo que o desarejamento das soluções não foi totalmente eficaz. Naturalmente, um tempo exposição superior a 15 minutos evitaria tais limitações. Na Figura 3.21 apresenta-se um exemplar de uma das membranas preparadas.

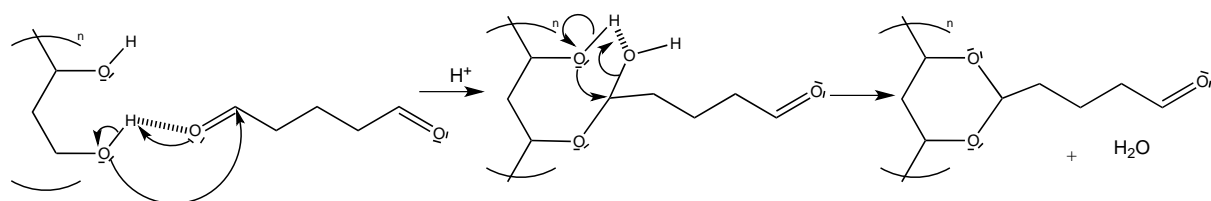


**Figura 3.21 - Aspecto de uma membrana catalítica de PVA reticulada com glutaraldeído com o código PVAC10GU2.**

O princípio da preparação das membranas de PVA reticuladas com glutaraldeído baseia-se na formação de pontes de acetal, tal como já foi referido anteriormente. O glutaraldeído é um dialdeído, que contém dois grupos carbonilos nas extremidades da molécula, e como tal, cada extremidade tem a capacidade de estabelecer ligações com uma cadeia polimérica de PVA, por acetalização com os grupos OH.

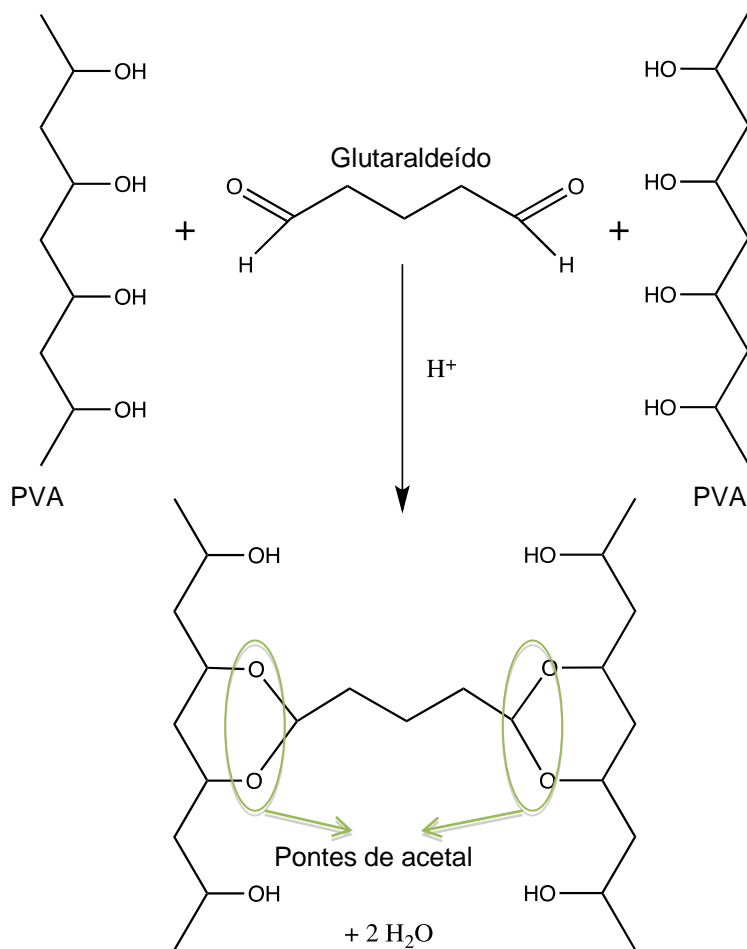
Na Figura 3.22 apresenta-se o mecanismo reaccional da acetalização entre o PVA e o glutaraldeído, em que um grupo carbonilo consegue “prender” dois grupos hidroxilo. Analogamente, o grupo carbonilo resultante reage com dois outros grupos álcool de outra cadeia de PVA através do mesmo mecanismo. Como ainda se pode observar, a reacção carece de um meio ácido para que esta ocorra. No entanto, os protões que catalisam a reacção provêm dos centros activos do zeólito a ser imobilizado, pelo que, durante a preparação das membranas, não foi necessário adicionar qualquer ácido.

Numa primeira abordagem ao desenvolvimento das membrans, adicionou uma-se solução aquosa HCl (1 M) até a solução de PVA atingir pH=2, obtiveram-se membranas enroladas devido a uma reticulação violenta e demasiado rápida. As propriedades mecânicas destas não se adequaram para aplicação em reactor de membrana.



**Figura 3.22 – Mecanismo da reacção de acetalização do PVA com glutaraldeído.**

Na Figura 3.23 apresenta-se um esquema que tenta ilustrar a reticulação das cadeias de PVA.



**Figura 3.23 - Reacção de acetalização do PVA com glutaraldeído para a formação de membradas reticuladas.**

Com este esquema é possível de entender a finalidade do glutaraldeído como espaçador entre as cadeias poliméricas, evitando que estas se aglomerem devido às fortes interacções entre os grupos hidroxilo. Desta forma, com a reticulação criam-se canais difusionais que serão determinantes no transporte, quer dos reagentes quer dos produtos, dentro da membrana.

### 3.2.2. Caracterização das membranas catalíticas

Neste subcapítulo apresentam-se os resultados das caracterizações das membranas catalíticas.

#### 3.2.2.1. Afinidade com solventes e hidrofília

##### *Efeito da carga de catalisador*

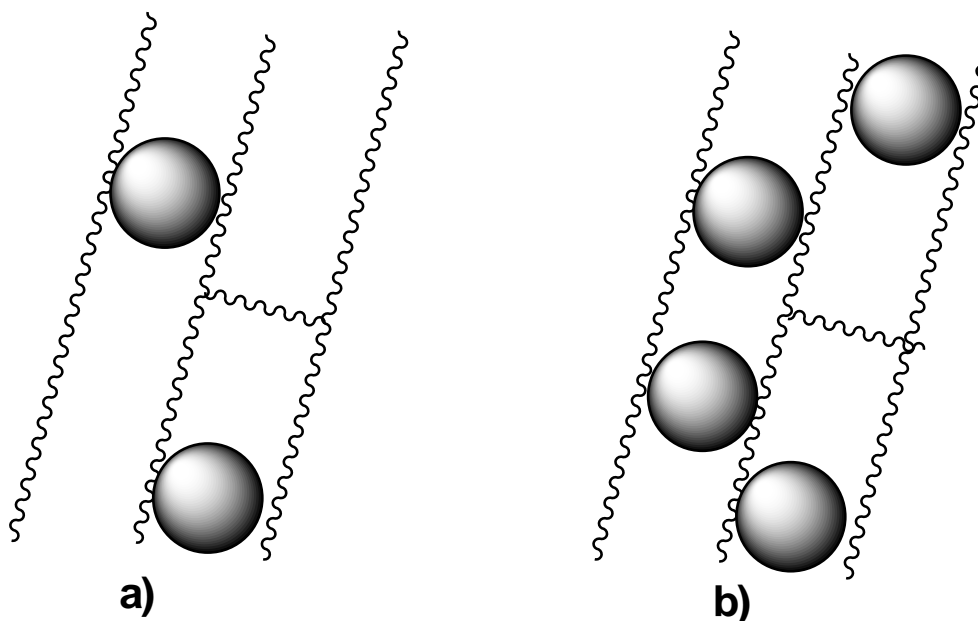
Para o estudo do efeito da carga de catalisador na membrana, fez-se variar a quantidade de catalisador em 5, 10, 15 e 20% em massa, relativamente à massa de PVA que se mediu para produzir as membranas. Na Tabela 3.8 apresenta-se os resultados obtidos da percentagem de inchamento e dos ângulos de contacto para estas membranas.

**Tabela 3.8 – Percentagem de inchamento (%) e ângulos de contacto (°) para as membranas catalíticas utilizadas para avaliar o efeito da carga de catalisador.**

Estudo	Código	% Inchamento			Ângulo de Contacto (°)
		Água	Glicerol	Fenilacetaldéido	
Efeito da Carga	PVAC5GU2	255%	23%	11%	55,94
	PVAC10GU2	280%	45%	23%	54,05
	PVAC15GU2	229%	55%	29%	66,69
	PVAC20GU2	211%	83%	31%	55,96

Dado que o zeólito utilizado tem propriedades hidrofílicas, seria de esperar que, com o aumento da carga, a afinidade entre a água e a membrana também aumentaria. Porém, segundo a percentagem de inchamento com a água, verifica-se que a percentagem de inchamento atinge um valor máximo (280%), aumentando quando se aumenta a carga de 5 para 10% e diminuindo quando se aumenta a carga de 10 para 20%. Comparativamente com as ligações C-C da cadeia polimérica (153 pm [38]), o tamanho de uma partícula de zeólito é largamente superior (uma célula unitária de zeólito tem 24,28 Å de tamanho, sendo que cada partícula é constituída por várias células unitárias [35]). Como tal, provavelmente, as partículas quando imobilizadas vão manter as cadeias afastadas umas das outras. Com o aumento da carga, mais partículas ficam imobilizadas e, portanto, as

cadeias ficam mais limitadas ao movimento tornando a matriz polimérica mais rígida (ou menos flexível). A Figura 3.24 apresenta uma interpretação visual deste raciocínio.



**Figura 3.24 – Imobilização das partículas de catalisador na matriz polimérica. a) com baixa carga de catalisador. b) com elevada carga de catalisador.**

Comparando o esquema a) ao b), durante os ensaios de inchamento com água, quando as moléculas penetram na matriz polimérica, as cadeias têm maior mobilidade, logo maior capacidade de absorver a água, o que se traduz em maiores percentagens de inchamento. Portanto, o valor máximo poderá corresponder ao ponto em que as partículas passam a limitar o movimento das cadeias.

Através dos ângulos de contacto, seria de esperar que se pudesse retirar conclusões semelhantes. No entanto, pela Tabela 3.8, não parece existir qualquer correlação lógica entre a afinidade membrana com a água e o ângulo de contacto obtido. De facto, exceptuando o valor para a membrana **PVAC15GU2**, os ângulos de contacto são bastante próximos. Um factor que pode provavelmente influenciar estes resultados é a dispersão do catalisador no filme (superfície a analisar) sobre o suporte. Esta hipótese pode ser justificada pelo facto do suporte não ter sido submetido ao banho de ultra-sons, que é um elemento fundamental na dispersão do catalisador na preparação das membranas catalíticas.

Relativamente aos ensaios de inchamento do glicerol e do fenilacetaldéido, de acordo com a Tabela 3.8, verifica-se um ligeiro aumento da percentagem de inchamento com o aumento da carga de catalisador. No entanto as percentagens para o glicerol revelarão ser superiores às do fenilacetaldéido. O glicerol possui três grupos OH, o que lhe confere alguma hidrofília relativamente

ao fenilacetaldéido, que apenas possui um grupo carbonilo e um grupo benzénico.

Comparativamente com a água, estes solventes apresentam valores bastante inferiores, provavelmente devido ao seu tamanho molecular que pode limitar a sua difusão dentro da matriz polimérica.

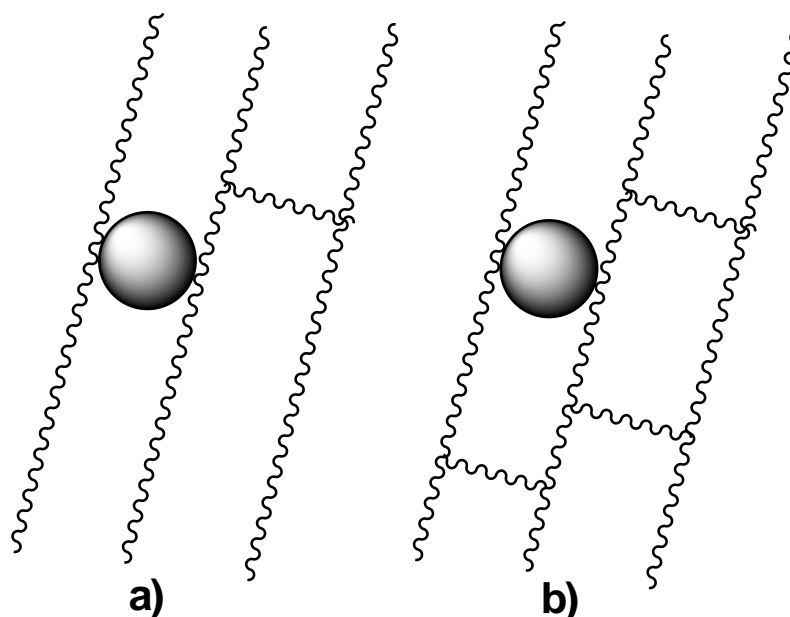
### ***Efeito da reticulação***

Para o estudo do efeito da reticulação na membrana, fez-se variar a quantidade de agente reticulante em 4, 6, 8 e 10% em massa, relativamente à massa de PVA que se mediu para produzir a membrana. Na Tabela 3.9 apresenta-se os resultados obtidos da percentagem de inchamento e dos ângulos de contacto para estas membranas.

**Tabela 3.9 - Percentagem de inchamento (%) e ângulos de contacto (°) para as membranas catalíticas utilizadas para avaliar o efeito da reticulação.**

Estudo	Código	% Inchamento			Ângulo de Contacto (°)
		Água	Glicerol	Fenilacetaldéido	
<b>Efeito da reticulação</b>	PVAC10GU4	268%	15%	25%	-
	PVAC10GU6	218%	15%	18%	52,00
	PVAC10GU8	-	43%	15%	56,09
	PVAC10GU10	215%	31%	18%	57,25

Com o aumento da reticulação seria de prever que a percentagem de inchamento diminuísse, o que se verifica quando o solvente é a água. Aparentemente, o aumento da percentagem de reticulação confere maior rigidez à matriz polimérica e, portanto, menor capacidade de absorver a água. Por outro lado, a reacção de reticulação suprime 4 grupos OH para cada molécula de glutaradeído que se liga na matriz polimérica, o que faz diminuir o poder hidrofílico da membrana. A Figura 3.25 ilustra tal interpretação.



**Figura 3.25 – Variação reticulação na matriz polimérica. a) com baixa percentagem de agente reticulante. b) com elevada percentagem de agente reticulante.**

De acordo com os resultados dos ângulos de contacto, observa-se que à medida que se aumenta a percentagem de reticulação, o ângulo de contacto também aumenta, ou seja, a gota demonstra ter cada vez menos afinidade com a superfície, o que indica que a reticulação diminui o poder hidrofílico, corroborando com os resultados dos ensaios de inchamento e com estudos efectuados por V. Praptowidodo [20].

Relativamente aos ensaios de inchamento do glicerol e do fenilacetaldéido, não parece existir qualquer relação lógica, não sendo possível concluir o efeito da reticulação para estes solventes. A diferença destas percentagens comparativamente às percentagens da água, deve-se ao facto da água ser uma molécula mais pequena e mais móvel do que o glicerol e do que o fenilacetaldéido, penetrando mais facilmente entre as cadeias do PVA.

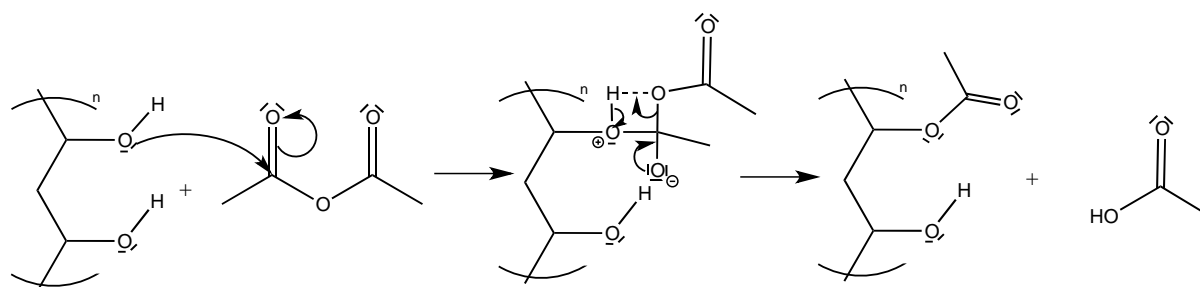
### ***Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico***

Para o estudo do efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico, procedeu-se a um tratamento prévio de acetilação, fazendo variar a quantidade de anidrido acético de modo a obter-se membranas com 10, 20 e 30% de acetilação. Na Tabela 3.10 apresenta-se os resultados obtidos da percentagem de inchamento e dos ângulos de contacto para estas membranas.

**Tabela 3.10 - Percentagem de inchamento (%) e ângulos de contacto (°) para as membranas catalíticas utilizadas para avaliar o efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico.**

Estudo	Código	% Inchamento			Ângulo de Contacto (°)
		Água	Glicerol	Fenilacetaldéido	
Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico	PVAC10GU2ACT10	278%	115%	20%	56,36
	PVAC10GU2ACT20	232%	91%	16%	59,86
	PVAC10GU2ACT30	228%	104%	20%	61,60

Com aumento da percentagem de acetilação das cadeias de PVA, é de esperar que a membrana se torne mais hidrofóbica, uma vez que esta reacção substitui grupos OH por grupos acetilo, tal como se esquematiza na Figura 3.26.



**Figura 3.26 – Mecanismo reaccional do tratamento do PVA com anidrido acético.**

Pelos resultados dos ensaios de inchamento com água, pode-se verificar que a percentagem de inchamento diminui com o aumento da percentagem de acetilação, isto é, o poder hidrofílico da membrana vai diminuindo, o que vai ao encontro com a hipótese anteriormente apresentada e com estudos efectuados por J.E. Castanheiro *et al.* [23]. Por outro lado, os resultados dos ângulos de contacto também suportam esta hipótese, uma vez que os valores de ângulos de contacto aumentam com o incremento da percentagem de acetilação no PVA, ainda que sejam pequenas variações.

Relativamente aos ensaios de inchamento do glicerol e do fenilacetaldéido, não é possível concluir nada relativamente à variação das propriedades hidrofílicas da membrana para estes dois solventes. O que se pode observar é que a diferença destas percentagens comparativamente às percentagens da água é expressivamente inferior, o que pode dever-se, tal como no ensaio da reticulação, ao facto da água ser uma molécula mais pequena e mais móvel do que o glicerol e do que o fenilacetaldéido.

### 3.2.2.2. Análise qualitativa e sem-quantitativa das membranas

#### Efeito da reticulação

Na Figura 3.27 apresenta-se o espectro de infravermelho obtido das membranas a diferentes percentagens de reticulação (4, 6, 8 e 10%). Pode-se identificar os picos referentes às ligações presentes nas membranas reticuladas, nomeadamente as ligações O-H situados a  $3550-3200\text{ cm}^{-1}$  referentes às ligações intermoleculares e intramoleculares (pontes de hidrogénio), as ligações C-H dos grupos alquilo a  $3000-2840\text{ cm}^{-1}$ , a ligação C=O carbonilo (provavelmente proveniente dos cerca de 1% de acetilação que o PVA tem ou proveniente de uma reticulação parcial) a  $1750-1735\text{ cm}^{-1}$ , o *stretching* dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  a  $1461-1417\text{ cm}^{-1}$  e à vibração do grupo C-O-C presente na pontes de acetais ou nos grupos acetilo a  $1150-1085\text{ cm}^{-1}$  [22].

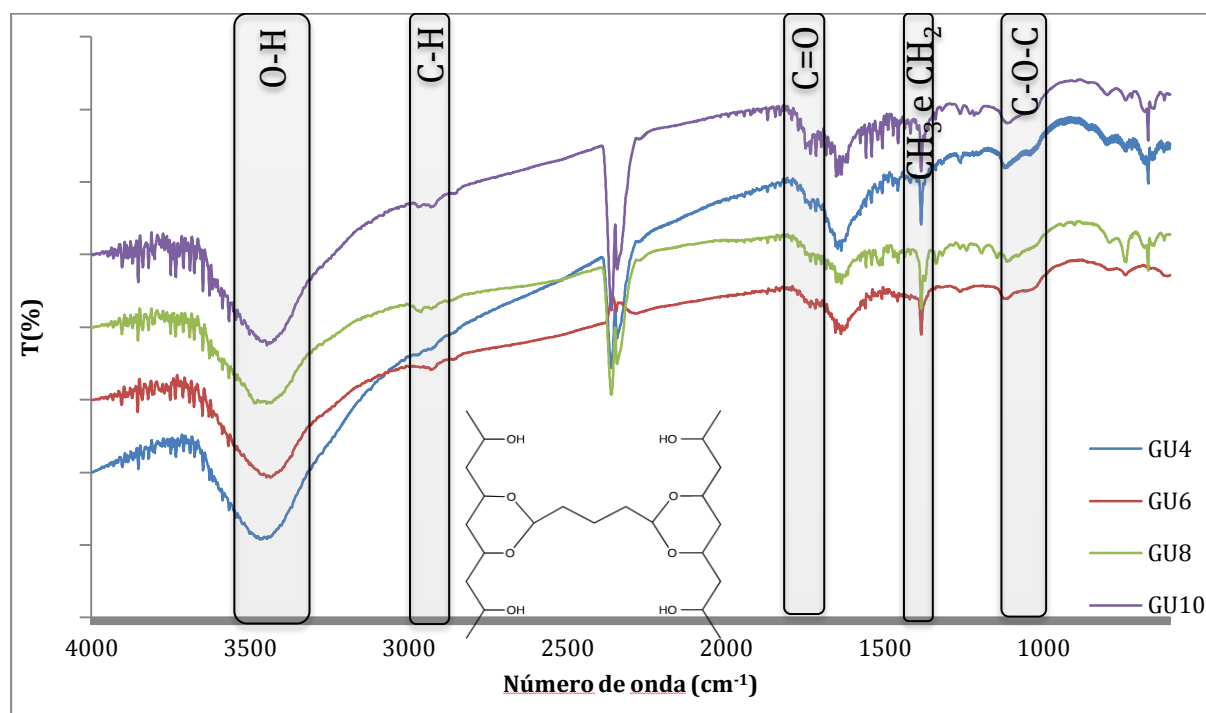
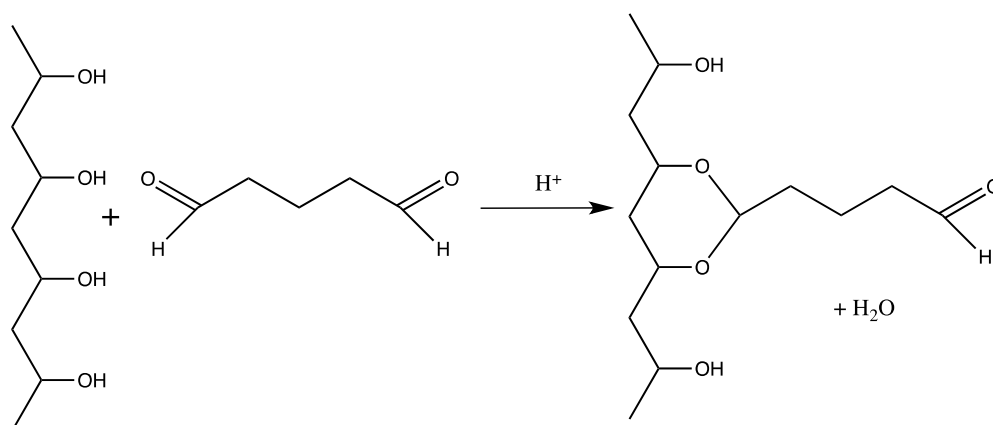


Figura 3.27 – Espectros de infravermelho de membranas a diferentes percentagens de reticulação.

Quantitativamente, à primeira vista é difícil de verificar uma variação na altura dos picos com o aumento da percentagem de reticulação. Com o aumento da percentagem de reticulação, seria expectável a diminuição de intensidade da banda da ligação O-H, uma vez que os grupos hidroxilo estão a ser consumidos na reacção de acetalização com o glutaraldeído. Por seu turno, as bandas características da ligação C-H e do grupo  $\text{CH}_2$  deveriam aumentar, dado que o próprio agente reticulante contém estas ligações e, ao aumentar a percentagem de reticulação, está-se a inserir mais agente reticulante na matriz polimérica. Seria também expectável que a banda do C-O-C



aumentasse, visto que esta corresponde às pontes de acetal (Figura 3.23) que caracterizam a reticulação. Em relação ao pico da ligação C=O, este deverá manter-se constante, uma vez que corresponde ao grupo acetilo que poderá existir no PVA a 99% hidrolisado e que é independente da reticulação. Porém, a banda do C=O poderá eventualmente aumentar se a reacção da reticulação não for completa, isto é, a ancoragem do glutaraldeído dá-se apenas numa cadeia de PVA, ficando este ramificado com um grupo carbonilo, tal como está apresentado na figura seguinte:



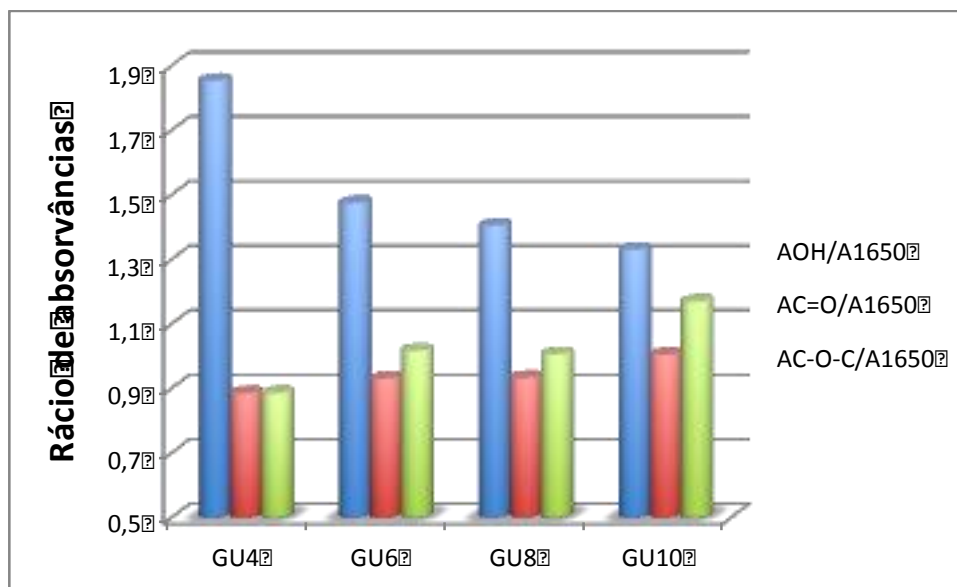
**Figura 3.28 - Formação da ramificação do PVA resultado de uma reacção incompleta de reticulação.**

Uma vez que não foi possível obter pastilhas de KBr de igual concentração, optou-se por fazer uma análise mais minuciosa, em que se determinaram os rácios das absorvâncias dos picos identificados, relativamente a um pico de referência. Neste caso, o pico de referência está situado sensivelmente a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , pois aparenta ser constante em todos os espectros. Esta banda poderá corresponder a eventuais ligações C=C, provenientes de monómero que não polimerizaram ou de processos de oxidação ou desidratação do PVA parente. A partir das transmitâncias determinaram-se as absorvâncias dos picos, utilizando a seguinte expressão [39]:

$$A = \log \left( \frac{100}{\%T} \right)$$

**Equação 3.14**

A Figura 3.29 apresenta os rácios das absorvâncias dos picos das ligações O-H, C=O e C-O-C relativamente ao pico dos  $1650\text{ cm}^{-1}$ , para as amostras de membranas a 4, 6, 8 e 10% de reticulação.

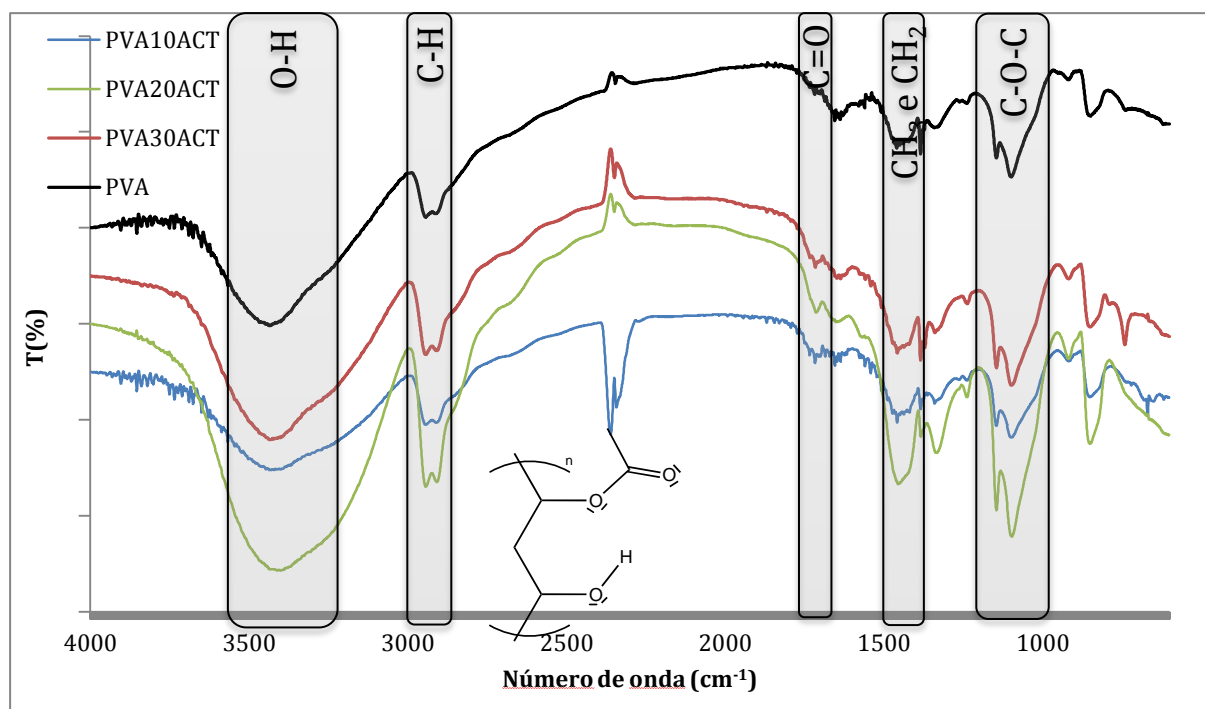


**Figura 3.29 - Variação dos rácios das absorvâncias com a variação da percentagem de reticulação. GU4, GU6, GU8, GU10 correspondem às amostras de membranas com 4, 6, 8 e 10% de reticulação, respectivamente.**

Analisando o gráfico da Figura 3.29, pode-se verificar uma diminuição do rácio da absorvância da ligação O-H e um aumento do rácio da absorvância da ligação C-O-C, com o aumento da percentagem de reticulação da membrana, o que vai ao encontro da hipótese anteriormente prevista e de acordo com o observado por K. Figueiredo *et al.* [21]. De facto, estes resultados suportam os resultados dos ensaios de inchamento e da medição dos ângulos de contacto, em que parece existir uma diminuição do poder hidrofílico das membranas com o aumento da reticulação. Em relação à variação do rácio da absorvância da ligação C=O, verifica-se um ligeiro aumento à medida que se introduz mais glutaraldeído no sistema, o que parece indicar um aumento da ancoragem incompleta com o aumento da quantidade de glutaraldeído. Tais observações estão de acordo com os resultados obtidos por K. Figueiredo *et al.* [21].

### ***Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico***

Na Figura 3.30 apresentam-se os espectros de infravermelho obtidos com as amostras de PVA acetilado a 10, 20 e 30%, bem como o espectro do PVA parente. Qualitativamente, tal, como no espectro da Figura 3.27, é possível identificar os picos referentes às ligações presentes no PVA e no PVA acetilado. Destacam-se as ligações O-H situados a  $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ , as ligações C-H dos grupos alquilo a  $3000\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ , a ligação C=O a  $1750\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ , o *stretching* dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  a  $1461\text{--}1417\text{ cm}^{-1}$  e à vibração do grupo C-O-C a  $1150\text{--}1085\text{ cm}^{-1}$  [22].

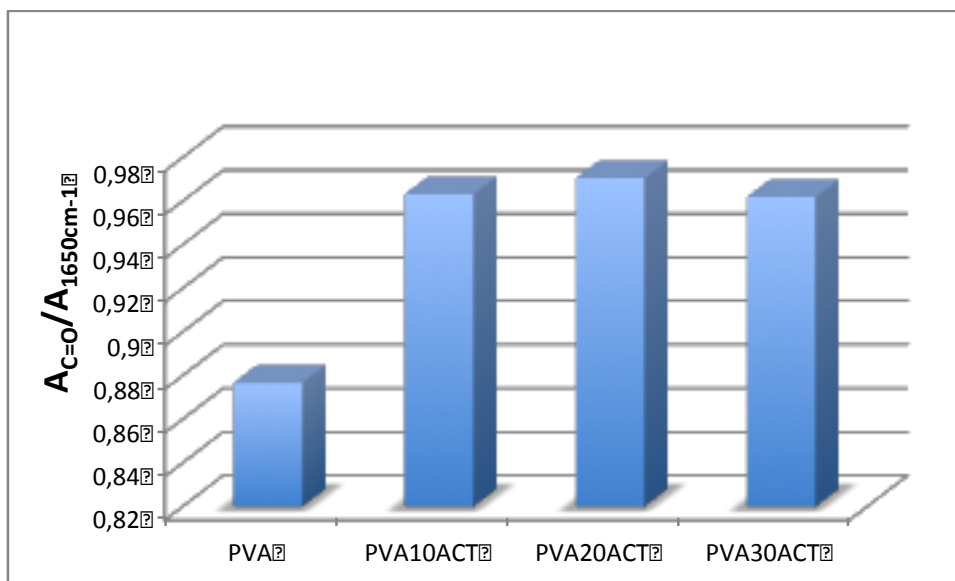


**Figura 3.30 – Espectro de infravermelho de membranas a diferentes graus de acetilação.**

Quantitativamente, seria de esperar que o aumento da acetilação aumentasse, fundamentalmente, a intensidade da banda correspondente à ligação C=O, assim como a banda da ligação C-O-C, devido à entrada de grupos acetilo nas cadeias do PVA. Por outro lado, os grupos hidroxilo são consumidos na reacção de acilação pelo que a banda da ligação O-H deveria diminuir.

Observando o gráfico da Figura 3.30, não parece existir variação significativa das intensidades dos espectros quando comparados com o pico de referência a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , nomeadamente na variação da banda da ligação C=O, o que pode indicar que os tratamentos de acetilação não foram bem sucedidos.

Aplicando o mesmo raciocínio da secção anterior, através do cálculo do rácio de absorvância entre a banda do C=O e da banda a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , obteve-se o gráfico da Figura 3.31. Pode-se verificar que há uma diferença significativa entre o rácio do PVA parente e os restantes, o que leva a crer que terá ocorrido alguma acetilação. No entanto, de 10% para 20% de acetilação e de 20 para 30% de acetilação não existe um aumento proporcional, o que dá a entender que a acetilação não corresponde às percentagens teóricas desejadas.



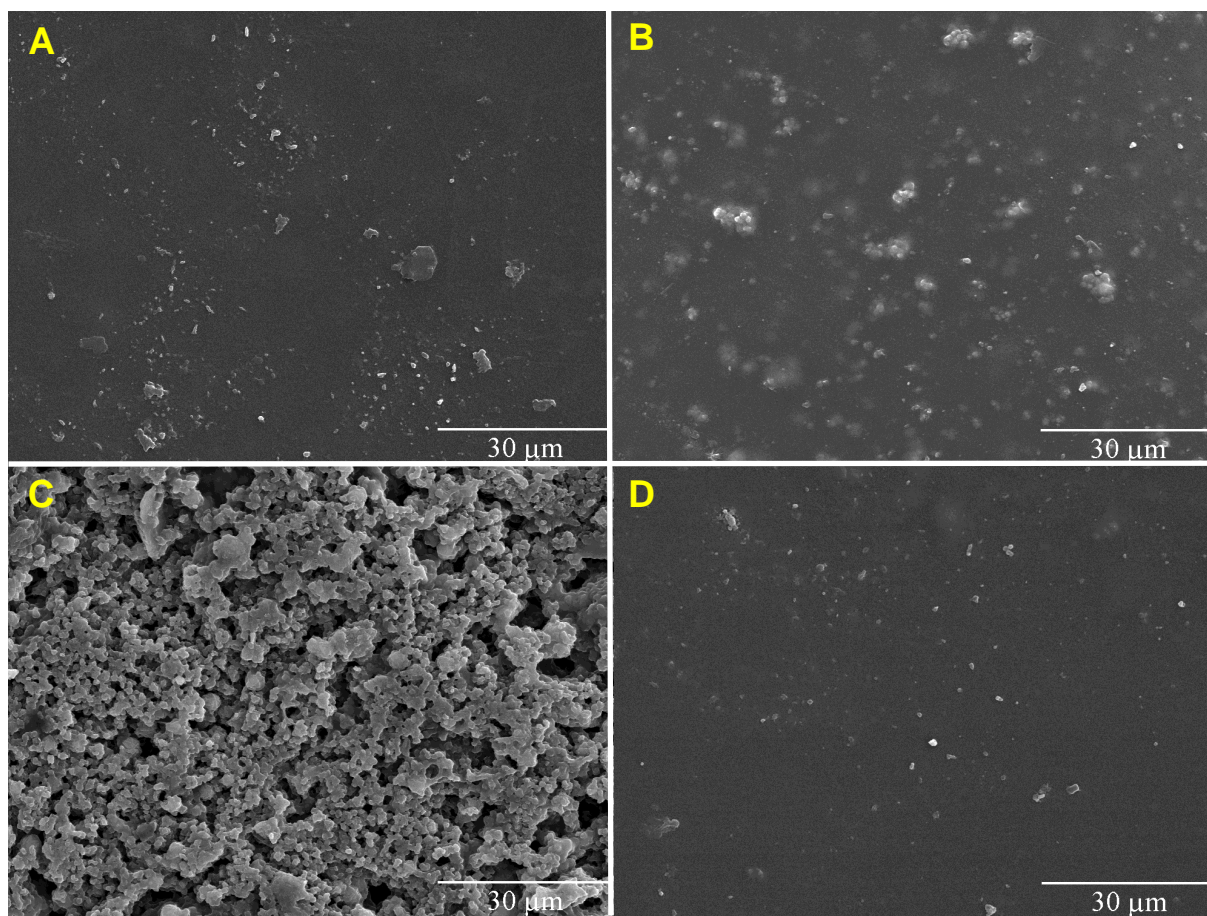
**Figura 3.31 - Variação dos rácios das absorvâncias com a variação da percentagem de acetilação. PVA10ACT, PVA20ACT e PVA30ACT correspondem às amostras de PVA com 10, 20% e 30% de acetilação, respectivamente. PVA refere-se ao PVA parente.**

Uma possível justificação para o sucedido pode estar na razão volumétrica entre acetona e anidrido acético elevada durante o tratamento de acetilação. Para o tratamento de 5 g de PVA usaram-se 1,136, 2,264 e 3,408 g de anidrido acético em 250 mL de acetona para obter uma acetilação teórica de 10, 20 e 30%, respectivamente, o que corresponde a uma razão anidrido acético/acetona de 0,003, 0,007 e 0,010 (mol/mol), respectivamente. Assim, a probabilidade das moléculas de anidrido acético colidirem com as partículas de PVA é muito reduzida. Por outro lado, apesar da acetona usada ter grau de pureza acima de 99,5%, esta contém 0,2% de água, o que em 250mL corresponde a 0,028 mol de água a competir com os grupos hidroxilo do PVA, comparativamente com 0,011, 0,022 ou 0,033 mol de anidrido acético.

### 3.2.2.3. Análise morfológica e topográfica das membranas catalíticas

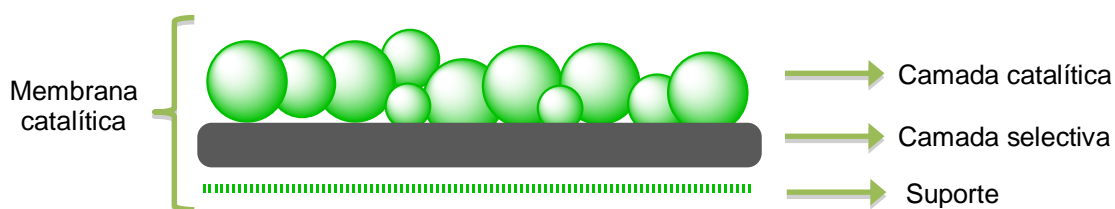
As membranas catalíticas foram analisadas morfológica e topograficamente recorrendo às técnicas SEM e AFM.

Na Figura 3.32 apresentam-se as imagens obtidas por SEM da superfície das membranas **PVAC5GU2**, **PVAC10GU2**, **PVAC10GU10** e **PVAC10GU2ACT10**. É facilmente observável que a membrana **PVAC10GU10** apresenta uma elevada carga de catalisador com partículas sobrepostas umas nas outras, enquanto que nas restantes observa-se uma fase densa com algumas partículas dispersas.



**Figura 3.32 – Imagens obtida por SEM da superfície das membranas PVAC5GU2 (A), PVAC10GU2 (B), PVAC10GU10 (C) e PVAC10GU2ACT10 (D).**

Como se tratam de membranas assimétricas, uma das superfícies poderá estar mais carregada (camada catalítica) do que a outra (camada selectiva), tal como está representado na Figura 3.33, o que leva a suspeitar que a microscopia não foi efectuada no mesmo lado em todas as amostras, justificando assim a diferença expressiva entre as imagens C e as restantes.



**Figura 3.33 – Constituição de membranas catalíticas assimétricas.**

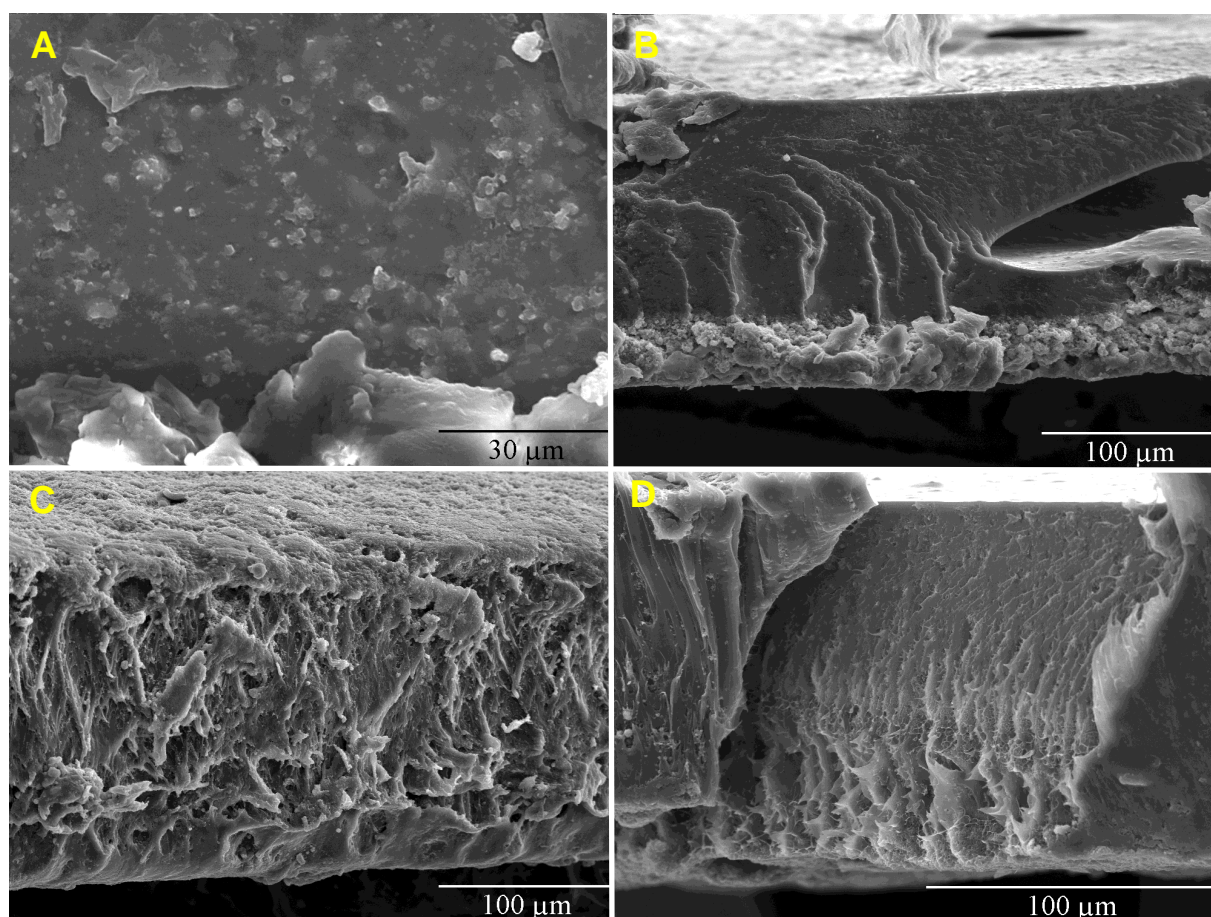
Abordando as imagens A e B, pode-se observar não só um aumento da carga de catalisador na superfície mas também um aumento do tamanho de partículas. Esta observação faz todo o



sentido, uma vez que na membrana da imagem B foi introduzida duas vezes mais quantidade de catalisador na solução de PVA, durante a preparação destas. Comparando a imagem A com a imagem D deveria observar-se um aumento de carga, visto que foi introduzido a mesma quantidade de catalisador. Tal não acontece, pois a imagem D poderá corresponder a uma zona da superfície da membrana que não contenha tantas partículas, o que poderá indicar que a membrana não tem uma dispersão tão homogênea quanto se desejaria.

Para uma análise mais conveniente, teria sido mais interessante obter imagens dos dois lados para cada membrana, de modo a confirmar a assimetria da membrana e a influência dos parâmetros na morfologia nos dois lados.

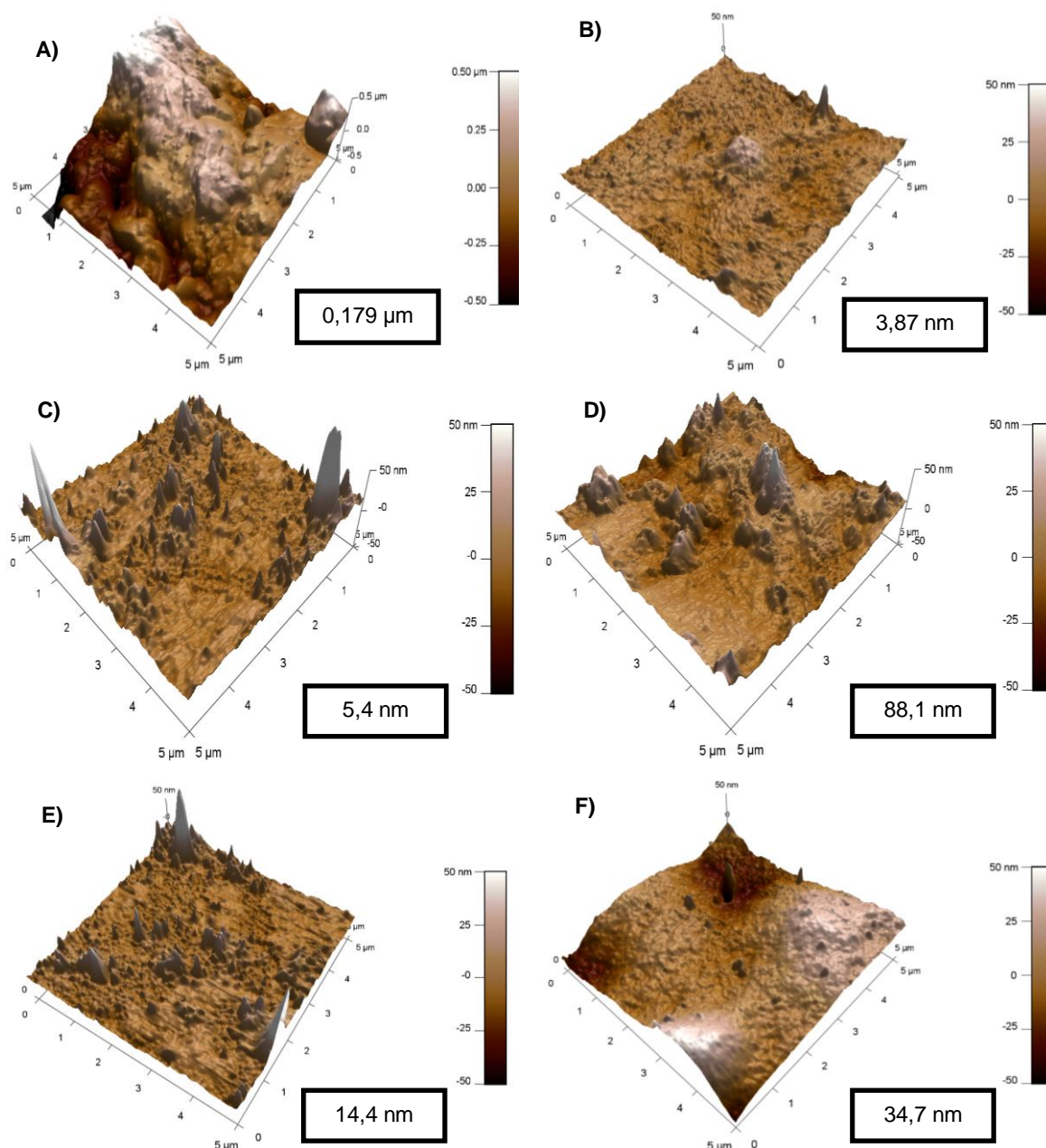
Na Figura 3.34 apresentam-se as imagens do corte das mesmas membranas da figura anterior, onde é possível constatar a assimetria das membranas. Mais concretamente, nas imagens A e B, existe uma camada densa, que é constituída essencialmente por PVA e algumas partículas de catalisador isoladas, e por uma camada catalítica. A imagem B tem, ainda, a particularidade de possuir uma grande cavidade, que terá sido resultado de um mau desarejamento.



**Figura 3.34 – Imagens obtida por SEM do corte das membranas PVAC5GU2 (A), PVAC10GU2 (B), PVAC10GU10 (C) e PVAC10GU2ACT10 (D).**

Relativamente às imagens C e D, as membranas aparentam ser muito mais porosas com grandes canais, pelo que parece que o aumento da reticulação e o tratamento de acetilação modificam, de certa forma, a morfologia das membranas. Nestas imagens, a camada catalítica não é tão nítida, provavelmente devido à deformação do corte.

Na Figura 3.35 apresentam-se as imagens 3D, obtidas por AFM, de uma pequena porção da superfície das membranas (5  $\mu\text{m}$  por 5  $\mu\text{m}$ ), bem como as rugosidades médias ( $R_a$ ) obtidas utilizando o *software* Gwyddion. Admite-se que na restante porção da superfície da membrana a rugosidade média é a mesma.



**Figura 3.35 – Imagens 3D de AFM para uma área 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  para o efeito da carga (A e B), efeito da reticulação (C e D) e efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico (E e F) e respectivas rugosidades . A) PVAC5GU2, B) PVAC20GU2, C) PVAC10GU2, D) PVAC10GU10, E) PVAC10GU2ACT10 e F) PVAC10GU2ACT30.**

A rugosidade é uma medida das variações do relevo ou irregularidades de uma superfície e pode está associada plasticidade do polímero. No presente estudo, a água contida na matriz polimérica actua como plastificante natural durante o processo de reticulação e secagem da membrana, pelo que se pode correlacionar as propriedades hidrofílicas da membrana com a rugosidade.

Nas imagens A e B, que correspondem às membranas **PVAC5GU2** e **PVAC20GU2**, verifica-se uma diminuição da rugosidade média com o aumento da carga de catalisador. O que indica que com o aumento da hidrofília, aumenta a quantidade de água presente na matriz polimérica e, portanto, aumenta a plasticidade da membrana, diminuindo assim a rugosidade.

Quer no efeito da reticulação (imagens C e D), quer no efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico (imagens E e F), ocorre o aumento da rugosidade média com o aumento da quantidade de agente reticulante e com aumento o grau de acetilação, respectivamente. Como já foi referido anteriormente, o aumento destas propriedades leva à diminuição de grupos OH e portanto leva à diminuição da hidrofília da membrana. Assim, é de esperar que, com o aumento da reticulação e também com o aumento da acetilação, diminua a quantidade de água presente na matriz de polímero e, consequentemente, diminua a plasticidade da membrana, explicando assim o aumento da rugosidade média.

De referir, que estas correlações são meramente especulativas, pois seriam necessários mais dados para uma melhor avaliação.



### 3.2.3. Testes catalíticos

#### 3.2.3.1. Reacções em *Batch*

Com o objectivo de avaliar os efeitos de carga de catalisador, do grau de reticulação e do balanço hidrofílico/hidrofóbico nas propriedades de sorção e de transporte nas membranas catalíticas, procederam-se a testes catalíticos utilizando as membranas catalíticas produzidas. Tal como foi efectuado para os testes catalíticos com zeólito, para cada reacção, determinou-se o número de moles de fenilacetaldéido e de acetal ao longo do tempo e em seguida calculou-se a conversão experimental da reacção. Na Figura 3.36 apresenta-se, como exemplo, a curva cinética para a membrana catalítica PVAC10GU4, cujo aspecto distintivo, em relação às curvas obtidas com o catalisador livre, é um prolongado período de indução inicial. Este período sugere um efeito autocatalítico, o qual pode ser explicado pela melhoria das propriedades de transporte das membranas, em consequência da interacção das moléculas de acetal com as cadeias do polímero. Para verificar esta hipótese elaborou-se o modelo cinético-difusional que seguidamente se descreve.

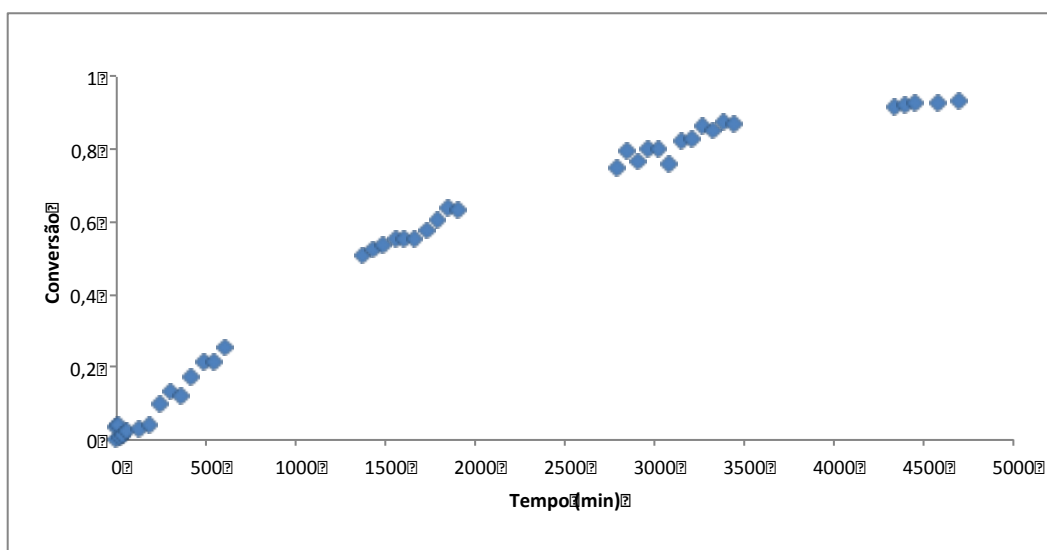


Figura 3.36 – Curva cinética para a membrana PVAC10GU4.

##### 3.2.3.1.1. Modelo cinético-difusional

Às curvas de conversão experimental em função do tempo tentou-se ajustar um modelo de difusão-reacção, baseado nos seguintes princípios básicos, semelhantes aos adaptados por L. Guerreiro *et. al.* [40]:

- Condições de reacção isotérmica e isobárica;
- Dispersão do catalisador perfeitamente homogénea em toda a membrana;
- Condição de estado pseudo-estacionário para a difusão e reacção dentro da membrana;
- Difusão unidireccional;
- Transporte Fickiano através da membrana;
- Isotérmica de sorpção dos reagentes entre a fase líquida e a membrana linear;
- Resistência ao transporte de ambos os reagentes do *bulk* até à superfície da membrana é nulo;
- Difusividades de fenilacetaldéido e de glicerol tomam o mesmo valor e são dependentes da concentração de acetal na fase líquida homogénea ( $C_C^l$ ), de acordo com as seguintes equações:

$$De_A = De_{0A} \exp\left(\frac{\alpha C_C^l}{\gamma C_C^l + \beta}\right)$$

**Equação 3.15**

$$De_B = De_{0B} \exp\left(\frac{\alpha C_C^l}{\gamma C_C^l + \beta}\right)$$

**Equação 3.16**

em que os índices  $A$  e  $B$  representam o fenilacetaldéido e o glicerol, respectivamente.  $De_{0A}$  e  $De_{0B}$  são as difusividades iniciais para o fenilacetaldéido e o glicerol, respectivamente, e considera-se que estes também tomam o mesmo valor para um determinado teste. Por outro lado,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são factores que influenciam o comportamento da difusividade, mais especificamente,  $\alpha$  representa uma taxa de aumento da difusividade,  $\beta$  está relacionado com a extensão do período de indução da reacção, enquanto que  $\gamma$  estabelece um valor máximo para a difusividade.

O balanço molar à membrana, para o fenilacetaldéido, ou seja, o componente  $A$ , num elemento diferencial de espessura  $dz$ , em condições de estado pseudo-estacionário pode ser escrito como:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} + \frac{\rho_{memb}}{De_A} r_A = 0$$

**Equação 3.17**

onde  $De_A$  é a difusividade do fenilacetaldéido,  $z$  é a coordenada linear medida num eixo referencial perpendicular às faces da membrana e com origem no seu centro,  $\rho_{memb}$  é a densidade da membrana e  $r_A$  é a velocidade de consumo de fenilacetaldéido.

Para um reactor *batch*, as equações de balanço molar podem ser escritas como:

$$\frac{dC_A^l}{dt} = -\frac{W}{V} R_A^{obs}$$

**Equação 3.18**

$$\frac{dC_B^l}{dt} = -\frac{W}{V} R_A^{obs}$$

**Equação 3.19**

$$\frac{dC_C^l}{dt} = \frac{W}{V} R_A^{obs}$$

**Equação 3.20**

$$\frac{dC_D^l}{dt} = \frac{W}{V} R_A^{obs}$$

**Equação 3.21**

em que  $C_A^l, C_B^l, C_C^l$  e  $C_D^l$  são as concentrações de fenilacetaldéido, de glicerol, de acetal e de água na fase líquida, respectivamente.  $W$  é a massa de zeólito nos pedaços de membrana e  $V$  é o volume da mistura reaccional. Por fim,  $R_A^{obs}$  é a velocidade da reacção observada, relativa ao fenilacetaldéido e pode ser determinado dividindo-se o número de moles gerados na membrana, pela massa desta (Equação 3.22):

$$R_A^{obs} = \frac{\int_0^L r'_A dz}{L}$$

**Equação 3.22**

A lei cinética (velocidade relativa local), bem como os valores da constante cinética e das constantes de adsorção de cada componente ao centro activo do zeólito-HUSY, provêm da determinação do melhor modelo, realizada anteriormente na secção 3.1.1, toma a seguinte expressão:

$$-r'_A = 0,0144 \cdot C_{A0}^2 \left( \frac{(1-X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{26,2821}}{(1 + 0,3512 \cdot C_{A0}(1-X) + 0,0197 \cdot C_{A0}(\theta_B - X) + 0,02 \cdot C_{A0}X + 0,0103 \cdot C_{A0}X)^2} \right)$$

**Equação 3.23**

Relativamente às condições fronteira, as concentrações de fenilacetaldéido e de glicerol na superfície ( $C_A^s$  e  $C_B^s$ , respectivamente) da *pellet* da membrana ( $z = \pm L$ ) são dadas por:

$$C_A^s = K_A^{sorp} C_A^l$$

**Equação 3.24**

$$C_B^s = K_B^{sorp} C_B^l$$

**Equação 3.25**

em que  $K_A^{sorp}$  e  $K_B^{sorp}$  são as constantes de sorção do fenilacetaldéido e do glicerol, respectivamente, e são estimadas para cada membrana recorrendo-se aos resultados dos ensaios de inchamento.

Por outro lado, no centro da membrana ( $z = 0$ ) a concentração dos reagentes deve ser mínima:

$$\frac{dC_A}{dz} = 0$$

**Equação 3.26**

$$\frac{dC_A}{dz} = 0$$

**Equação 3.27**

O modelo foi ajustado aos valores experimentais por alteração dos parâmetros  $De_{0A}/De_{0B}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  (ver Anexo F.2). Os valores dos parâmetros não ajustáveis do modelo apresentam-se em seguida na Tabela 3.11 e a determinação destes encontra-se no Anexo G.

**Tabela 3.11 – Valores da massa de zeólito na reacção, da meia espessura e densidade das membranas, bem como os valores das constantes de sorpção de fenilacetaldéido e glicerol (A e B, respectivamente).**

Código da membrana	Massa de zeólito na reacção (g)	Meia espessura (dm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	K <sub>sorpA</sub>	K <sub>sorpB</sub>
PVAC5GU2	0,0265	1,185E-3	1,154	0,1105	0,1847
PVAC10GU2	0,0687	1,190E-3	1,201	0,2169	0,2981
PVAC15GU2	0,1071	1,190E-3	1,188	0,2581	0,3374
PVAC20GU2	0,0967	1,310E-3	1,091	0,2494	0,3958
PVAC10GU4	0,0722	1,230E-3	1,135	0,2193	0,1184
PVAC10GU6	0,0812	1,315E-3	1,133	0,1670	0,1182
PVAC10GU8	0,0803	1,235E-3	1,173	0,1478	0,2822
PVAC10GU10	0,0736	1,270E-3	1,169	0,1723	0,2213
PVAC10GU2ACT10	0,0803	1,420E-3	1,012	0,1629	0,4329
PVAC10GU2ACT20	0,0720	1,250E-3	1,150	0,1533	0,4383
PVAC10GU2ACT30	0,0702	1,245E-3	1,164	0,1870	0,4746

Para resolver numericamente as equações diferenciais acima descritas (Equação 3.17 - Equação 3.21) recorrendo-se às condições fronteira (Equação 3.24 - Equação 3.27), desenvolveu-se um programa MATLAB<sup>TM</sup>, utilizando o método de Euler como método de integração. Para tal, foi ainda necessário de dar valores iniciais ao parâmetros ajustáveis (*initial guess*). Na Figura 3.37, o ajuste da curva de conversão calculada (linha a cheio) aos pontos experimentais, para o teste catalítico com a membrana **PVAC10GU4**. É possível observar um período de indução, pois trata-se de uma membrana densa e existe sempre mecanismos de difusão associados. O bom ajuste obtido, nomeadamente na zona correspondente ao período de indução, suporta as hipóteses colocadas, em particular a da dependência das propriedades de transporte na concentração em acetato.

Na Figura 3.38 apresentam-se os perfis de concentração de fenilacetaldéido ao longo da espessura da membrana, no início e no final da reacção, calculados pelo modelo. No início da reacção (entenda-se início da reacção como o instante em que começa a existir conversão, assumindo-se estado estacionário na membrana), verifica-se um decréscimo muito acentuado da concentração, resultado das fortes limitações difusionais. Como tal, a concentração no centro da membrana será dada pela concentração de equilíbrio. Por outro lado, no final da reacção, o declive da curva da concentração até ao centro da membrana é menos acentuado, o que indica que houve uma diminuição das limitações difusionais. O valor da concentração adimensional do fenilacetaldéido, no centro da membrana, muito inferior no final da reacção, quando comparado com o obtido no início, indica claramente uma profunda modificação das condições de equilíbrio na membrana, ao longo da reacção. No final da reacção é expectável um aumento do excesso de glicerol, na membrana, o que explica a diminuição da concentração de equilíbrio do fenilacetaldéido.

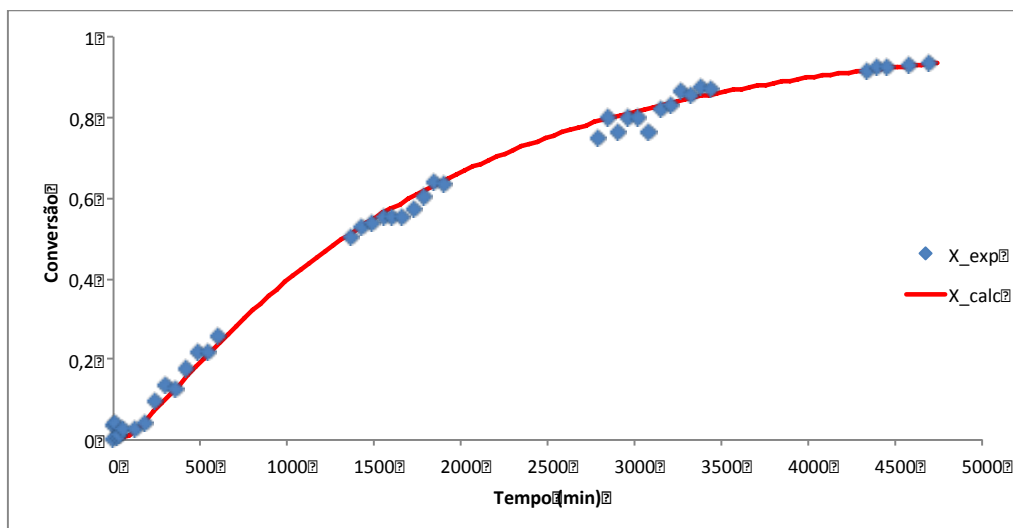


Figura 3.37 – Variação da conversão experimental e da conversão calculada com tempo (PVAC10GU4).

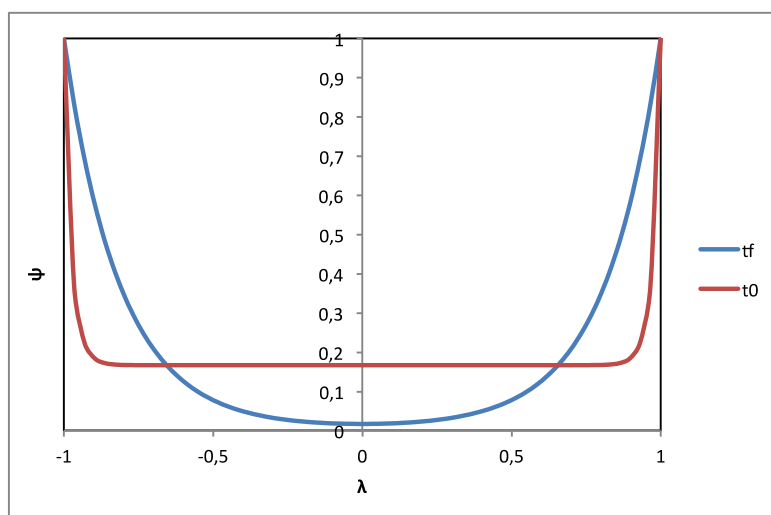


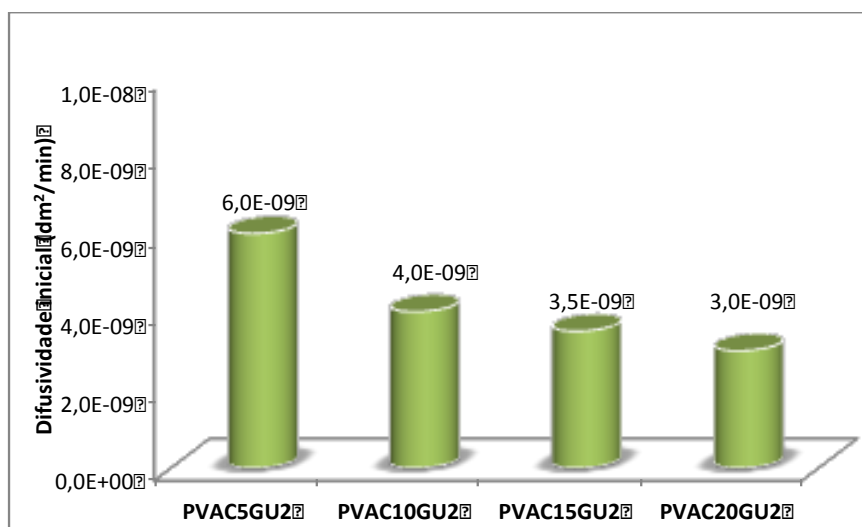
Figura 3.38 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ao longo da espessura adimensional da membrana PVAC10GU4, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção ( $\Psi = C_A / C_{A0}$  e  $\lambda = z/L$ ).

### 3.2.3.1.2. Discussão dos resultados da modelação

Nesta secção discutem-se os resultados obtidos na modelação, em termos dos parâmetros calculados, nomeadamente, a difusividade inicial dos reagentes,  $\alpha$  e  $\beta$ , além da conversão de equilíbrio da reacção global, prevista por simulação para um tempo de reacção de 8000 min, correlacionando-os com as propriedades da membrana.. Os valores para o parâmetro  $\gamma$  não apresentaram qualquer variação lógica pelo que se encontram apenas em anexo (Anexo I).

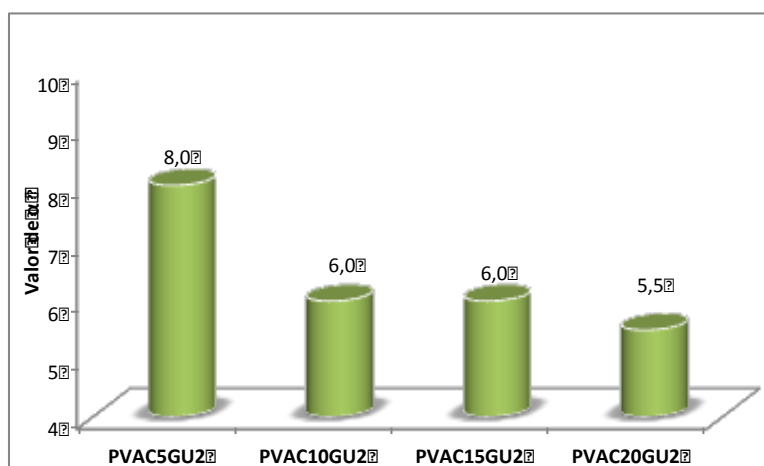
### ***Efeito da carga de catalisador***

Pela Figura 3.39, pode-se perceber que à medida que a carga de catalisador na membrana aumenta, a difusividade inicial dos reagentes diminui. Este facto explica-se porque o papel de espaçador das partículas de zéolito (hipótese colocada a partir dos resultados dos ensaios de inchamento) parece ser contrariado por um efeito de obstáculo à passagem das moléculas de reagente, limitando a difusão.



**Figura 3.39 – Variação da difusividade inicial ( $De_0$ ) dos reagentes com a carga de catalisador.**

Na Figura 3.40, de uma forma geral, o valor de  $\alpha$  diminui com o aumento da carga de catalisador. Por outras palavras, ocorre diminuição da taxa de aumento da difusividade, que pode ser interpretado como a menor capacidade de afastamento das cadeias pelas moléculas de acetal, pois a partir de uma determinada carga, as cadeias de PVA já se encontram tão afastadas que as moléculas de acetal perdem a capacidade de actuar como espaçadores das cadeias.



**Figura 3.40 – Variação do parâmetro  $\alpha$  com a carga de catalisador.**

Por outro lado, na Figura 3.41, de uma forma geral, verifica-se que o parâmetro  $\beta$  apresenta um valor máximo para 10% de carga, diminuindo para cargas superiores. Esta diminuição, reflectindo uma diminuição da extensão do período de indução, com o aumento da carga, traduz também a diminuição da influência da concentração do acetal na difusividade.

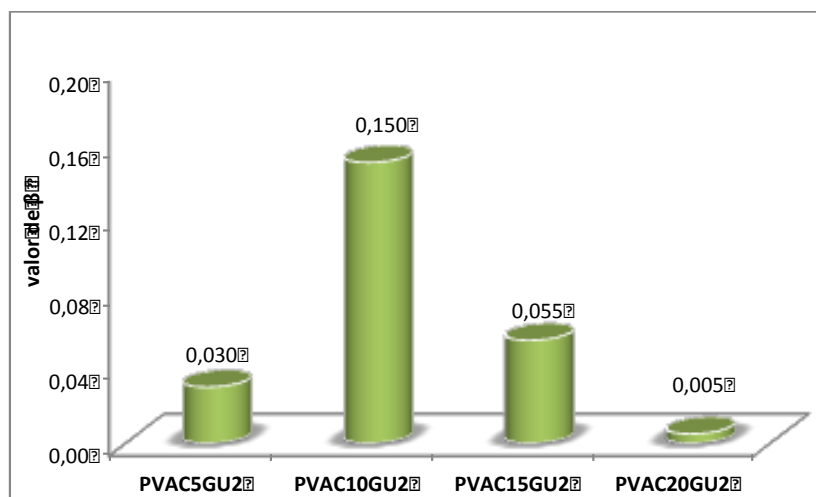


Figura 3.41 – Variação do parâmetro  $\beta$  com a carga de catalisador.

Pela Figura 3.42 é possível observar um aumento da conversão de equilíbrio com o aumento da carga de catalisador. Com o aumento da carga a membrana fica mais hidrofílica e, como tal, seria expectável que a concentração de glicerol no seu interior aumentasse. Os resultados do ensaio de inchamento corroboram tal afirmação, o que poderá indicar um aumento do excesso de glicerol, comparativamente ao fenilacetaldéido, com o aumento da carga, deslocando o equilíbrio para o sentido da formação dos produtos.

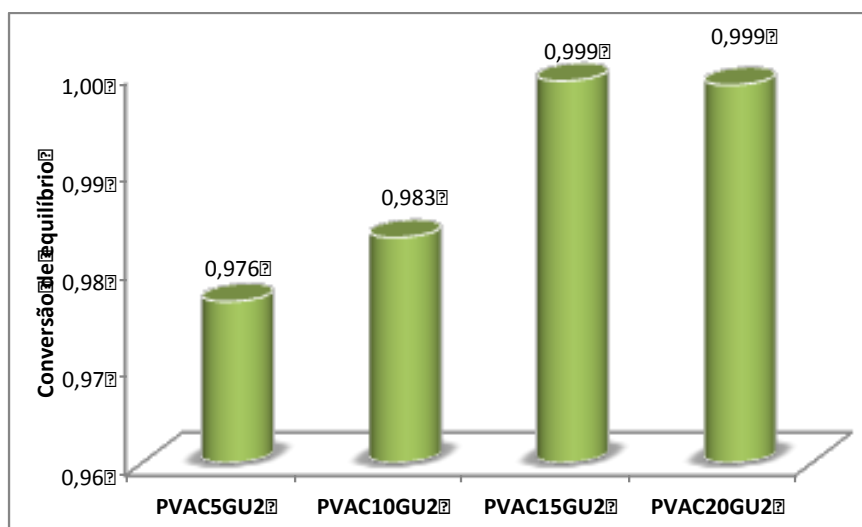


Figura 3.42 – Variação da conversão de equilíbrio com a carga de catalisador.



### Efeito da reticulação

De acordo com o modelo , ocorre uma gradual diminuição da difusividade inicial dos reagentes com o aumento do grau de reticulação (Figura 3.43), mas não proporcional. De facto, existe uma diminuição drástica quando se passa 6 para 8% de reticulação, que pode ser explicada por, a partir deste grau de reticulação, o efeito obstáculo do próprio agente reticulante se fazer sentir mais.

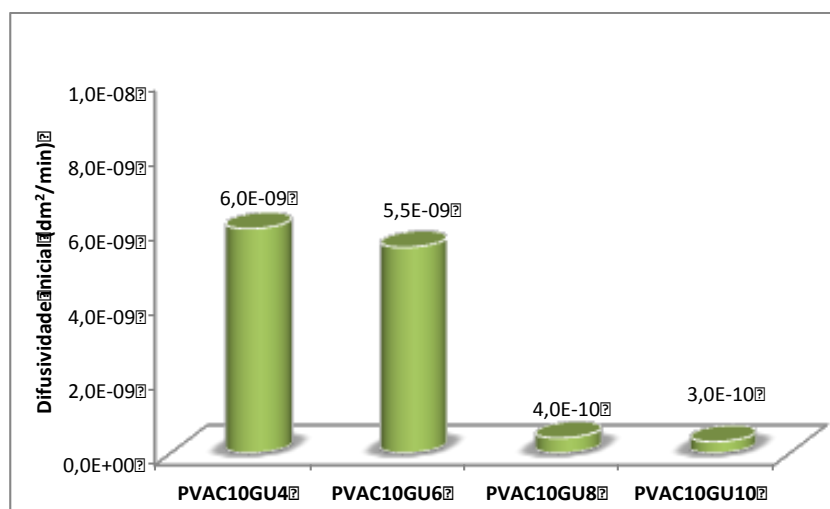


Figura 3.43 – Variação da difusividade inicial ( $D_{e0}$ ) dos reagentes com o grau de reticulação.

Por outro lado, o valor do parâmetro  $\alpha$  (taxa de expansão da difusividade) apresenta um máximo a 8% de reticulação (Figura 3.44). Uma possível interpretação é que, com o aumento do grau de reticulação, há o aumento do número de locais onde as moléculas de produto se podem alojar e actuar como espaçadores, como acima referido. No entanto, a partir de um determinado grau, o efeito de espaçador deixa de ter relevância na difusão e, como tal, a taxa de incremento da difusão começa a diminuir. A Figura 3.45 apresenta uma esquematização que onde se tenta ilustrar esta explicação.

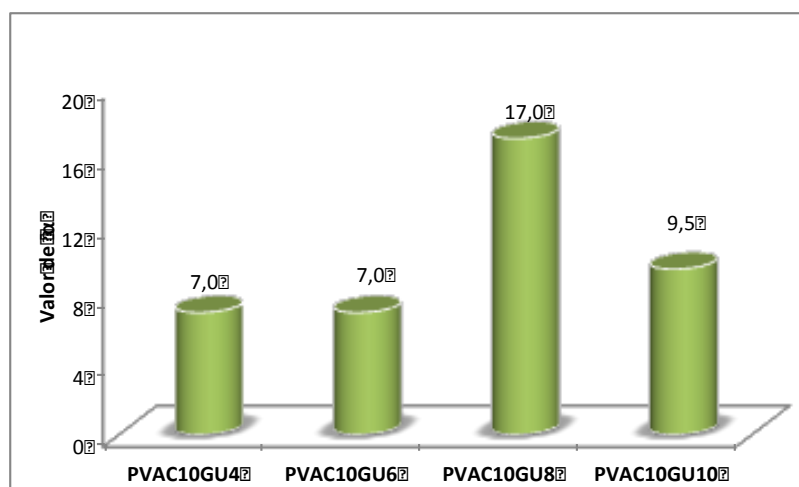
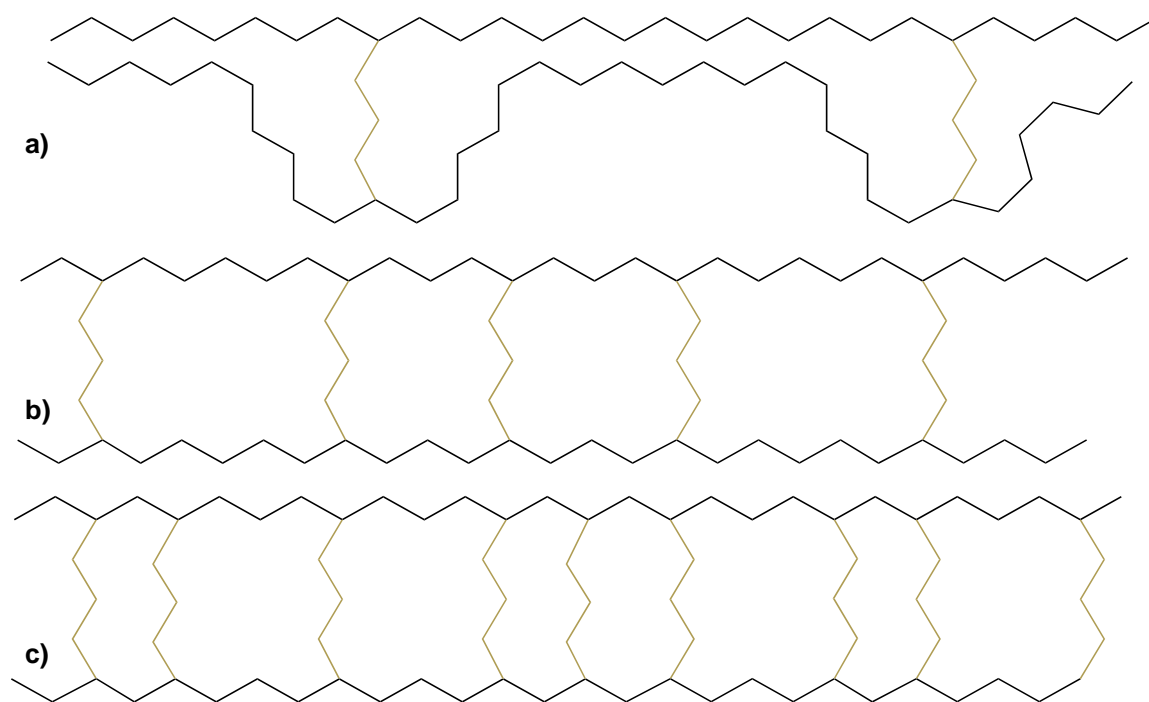
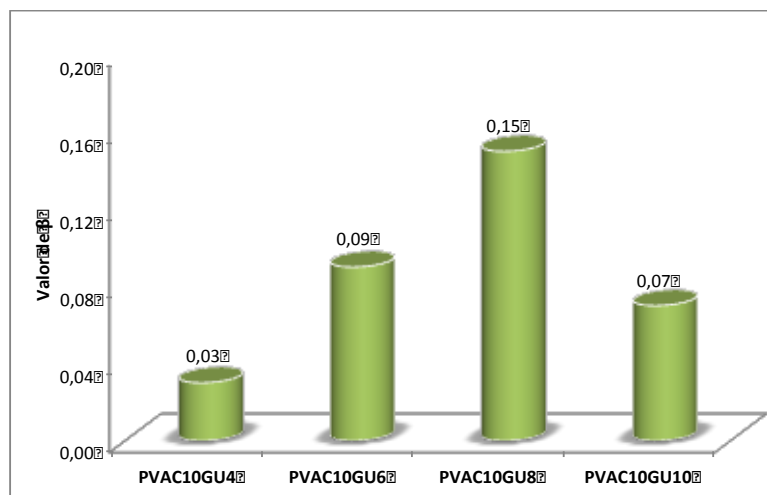


Figura 3.44 – Variação do parâmetro  $\alpha$  com o grau de reticulação.



**Figura 3.45 – Esquemática do aumento da reticulação na matriz polimérica. Por exemplo, a) representa membrana reticulada com 6%, b) com 8% e c) com 10%.**

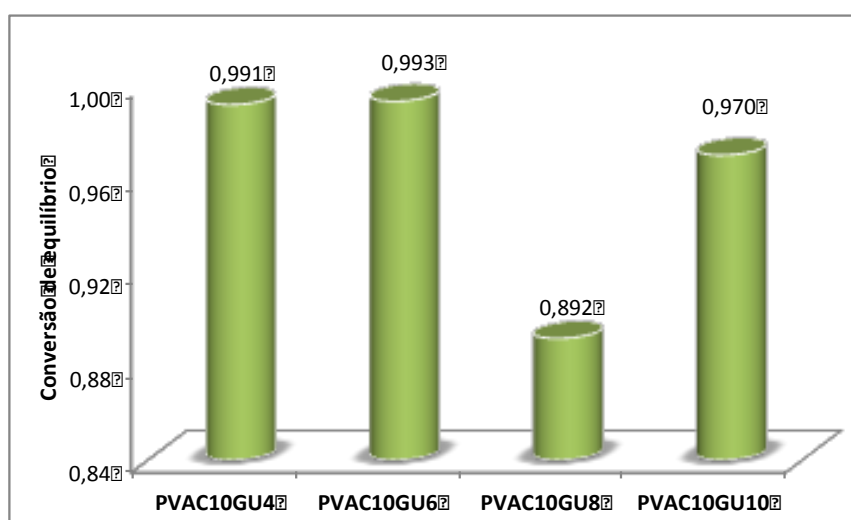
Por seu turno, o parâmetro  $\beta$  apresenta também um valor máximo a 8% de reticulação (Figura 3.46), diminuindo, depois, quando a reticulação aumenta para 10%. Este aumento do período de indução das curvas cinéticas, traduzido pelo parâmetro  $\beta$ , com o aumento do grau de reticulação é, provavelmente, devido ao efeito obstáculo das pontes diacetal à difusão das moléculas de acetal (produto da reação), até encontrarem grupos OH da cadeia, disponíveis para se fixarem. A valores de reticulação mais elevados (superiores a 8%), o número de grupos OH da cadeia disponibilizados pelo efeito da reticulação, é já suficientemente elevado para que os percursos a percorrer pelas moléculas do produto até se fixarem, sejam cada vez menores, levando, assim, à diminuição do período de indução. Há aqui, portanto dois efeitos opostos, que determinam a existência dum valor máximo para  $\beta$ , quando aumenta a reticulação: uma diminuição da difusão do produto na matriz, pelo aumento do efeito obstáculo oferecido pelas pontes diacetal e o aumento do número de grupos OH disponíveis para a fixação do produto da reação.



**Figura 3.46 – Variação do parâmetro  $\beta$  com o grau de reticulação.**

Com o aumento do grau de reticulação, seria de prever que a conversão de equilíbrio diminísse, pois os grupos OH são substituídos pelas ligações covalentes das pontes diacetil. Assim, contrariamente ao efeito da carga de catalisador, a concentração de glicerol diminui relativamente ao fenilacetaldéido e portanto a tendência do equilíbrio se deslocar no sentido da formação dos produtos vai sendo cada vez menor. Pela Figura 3.47 pode-se confirmar tal hipótese, uma vez que para reticulações mais baixas, a conversão de equilíbrio é alta, enquanto que as membranas com reticulações mais elevadas apresentam conversões de equilíbrio mais baixas.

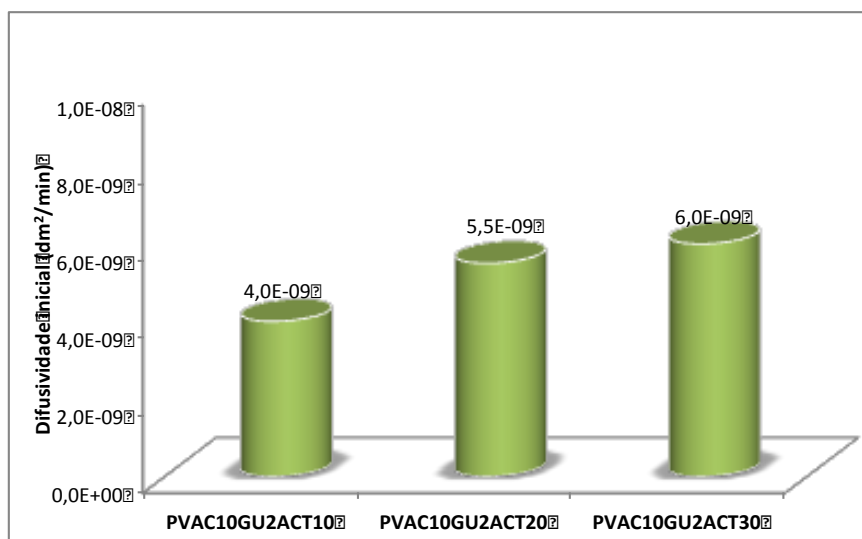
O facto de a diminuição não ser gradual (o valor da conversão de equilíbrio mais baixo do que seria de esperar), pode ser explicado pelos erros experimentais associados ao processo, nomeadamente, na dispersão do catalisador na membrana, em que esta não estava absolutamente homogênea.



**Figura 3.47 – Variação da conversão de equilíbrio com o grau da reticulação.**

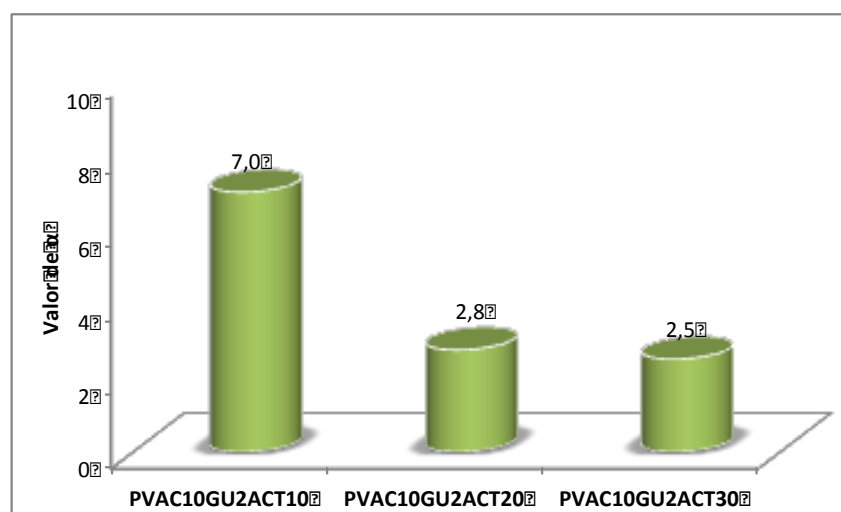
### ***Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico***

O aumento do grau de acetilação leva a um aumento da difusividade inicial dos reagentes (Figura 3.48). Este resultado vai ao encontro de resultados de estudos feitos de J.E. Castanheiro e colaboradores [6]. A acetilação parcial das cadeias de PVA leva à diminuição dos grupos hidroxilo (substituídos por grupos acetilo) e, portanto, à diminuição das interações entre as cadeias.



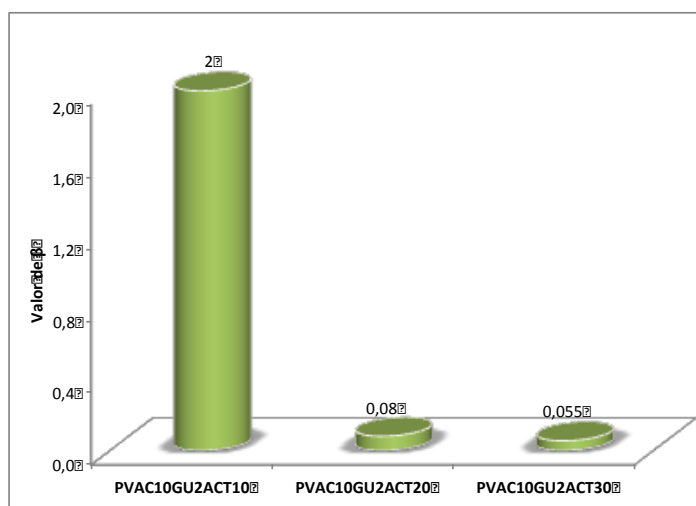
**Figura 3.48 – Variação da difusividade inicial ( $D_{e0}$ ) dos reagentes com o grau de acetilação teórico.**

Relativamente ao parâmetro  $\alpha$  (Figura 3.49), parece existir uma diminuição da taxa de aumento da difusividade com o aumento do grau de acetilação, o que pode ser explicado pela diminuição do número de locais onde o acetal se pode ligar (grupos OH), para poder desempenhar um papel de espaçador.



**Figura 3.49 – Variação do parâmetro  $\alpha$  com o grau de acetilação teórico.**

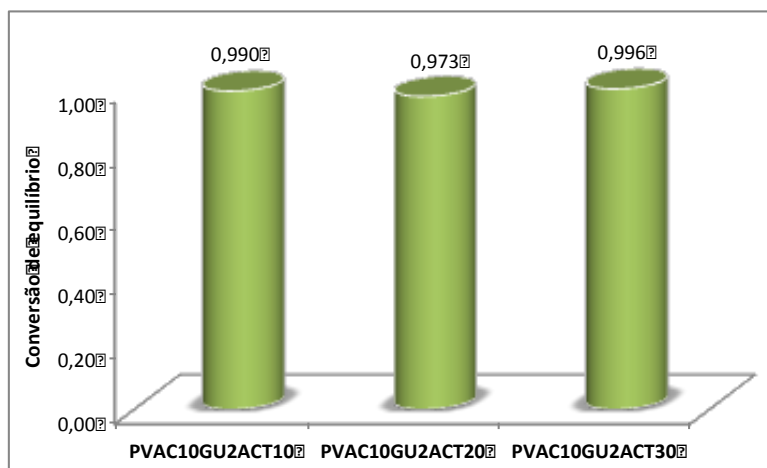
Na Figura 3.50 apresenta-se a variação do parâmetro  $\beta$  com o aumento do grau de acetilação e pode-se observar que ocorre uma diminuição da extensão do período de indução. A razão para este facto é a mesma para o aumento da difusividade inicial dos reagentes, em que, com o aumento da reticulação, existe não só diminui a interacção entre as cadeias de PVA, mas também diminui o número de grupos OH onde as moléculas de acetal se podem fixar.



**Figura 3.50 – Variação do parâmetro  $\beta$  com o grau de acetilação teórico.**

No que se refere à conversão de equilíbrio, não se observam efeitos significativos do grau de acetilação (Figura 3.51). Esta ausência de efeitos pode ser explicada pelo facto do procedimento experimental de acetilação não ter sido o mais adequado, o que poderá ter levado a percentagens de acetilação mais baixas do que as percentagens previstas, tal como já foi anteriormente discutido na secção 3.2.2.2. Apesar da intensiva lavagem do PVA após a acetilação, também poderá haver algum ácido acético residual associado ao PVA, por pontes de hidrogénio, que pode provocar flutuações no valor da conversão de equilíbrio.

Uma sugestão alternativa ao procedimento experimental para trabalhos futuros, é proceder ao tratamento de desacetilação do poli(acetato de vinilo) (PVAc), por hidrólises progressivas, até atingir o grau de acetilação desejado.



**Figura 3.51 – Variação da conversão de equilíbrio com o grau de acetilação teórico.**

### 3.2.3.1.3. Reutilizações

A fim de avaliar a estabilidade catalítica das membranas, realizaram-se sucessivos ensaios catalíticos com a membrana **PVAC10GU8**. Na

Figura 3.52 apresentam-se os perfis de conversão para a reacção inicial e para a primeira e segunda reutilizações.

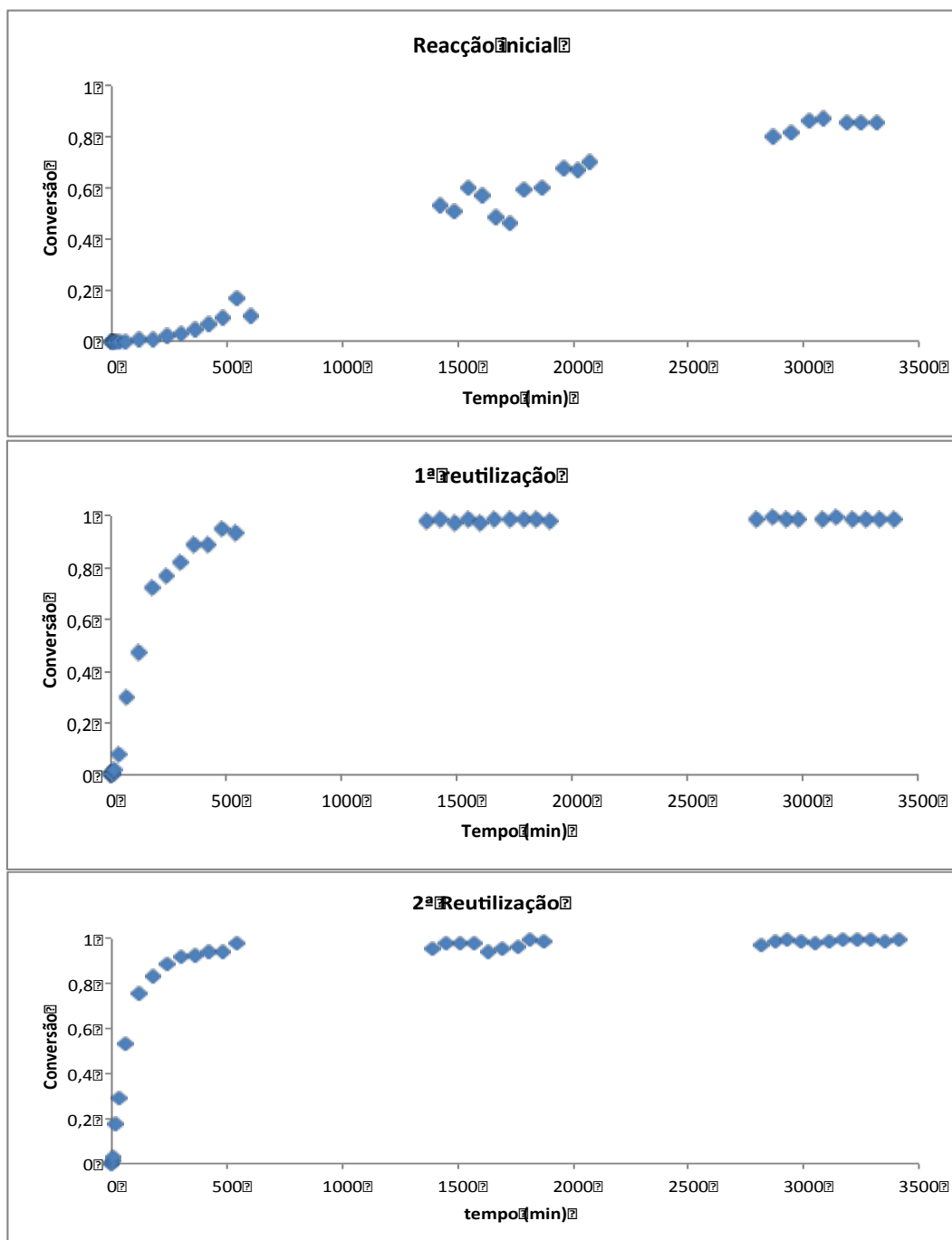
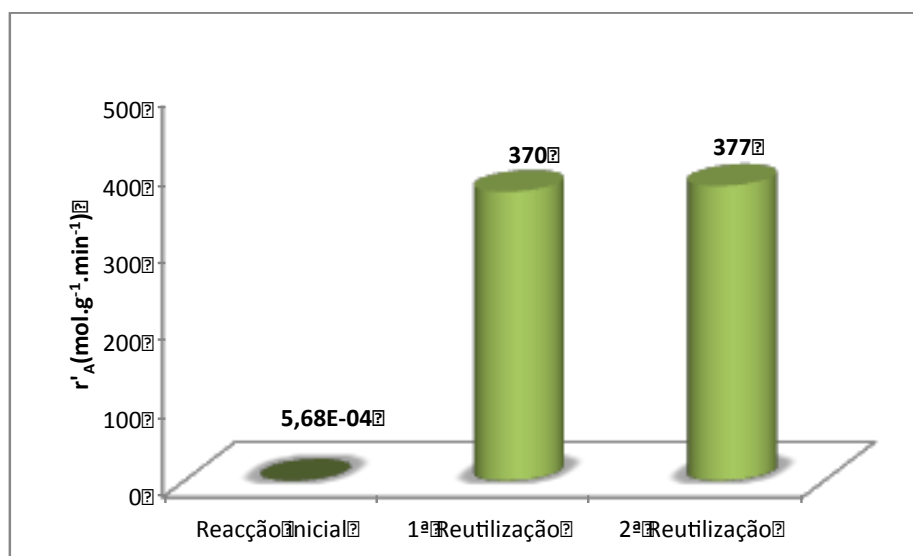


Figura 3.52 – Gráficos de conversão experimental vs. tempo para a reacção inicial e para as suas reutilizações, utilizando a membrana PVAC10GU8.

Observa-se não só uma diminuição considerável do período de indução inicial, como também um aumento espectacular da actividade catalítica, expressa como a velocidade máxima de reacção, calculada a partir do declive máximo da curva cinética. Deve ser salientado que os valores da actividade catalítica obtidos nas segunda e terceira utilizações da mesma amostra de catalisador (Figura 4.32), são várias ordens de grandeza superiores aos obtidos com o catalisador livre (Figura 3.20). Deve ser também salientado o valor elevado da conversão de equilíbrio (0,99), que dispensa qualquer operação destinada à sua melhoria, como a destilação azeotrópica ou a pervaporação.



**Figura 3.53 -Comparação das actividades catalíticas da membrana PVAC10GU6 da reacção inicial e das reutilizações.**

Estes resultados, interessantíssimos, podem ser explicados pelo melhoramento das propriedades de transporte da membrana, em cada utilização. Apesar das lavagens intensivas aos discos de membranas, terão ficado sorvidas na matriz polimérica algumas moléculas residuais, nomeadamente de acetal e de glicerol, desempenhando o papel de espaçadores, acima discutido. No entanto, supõe-se que principal causa deste efeito será devido, principalmente, ao acetal, por duas razões: por um lado, as membranas são imersas em glicerol durante 24 horas, antes do início do ensaio catalítico quer na reacção inicial quer nas posteriores reutilizações, pelo que o glicerol residual não deverá influenciar nos fenómenos de difusão; por outro, o acetal é uma molécula de maior dimensão que o glicerol e, portanto, o efeito espaçador faz-se sentir mais.

Assim, no que diz respeito à estabilidade catalítica, a membrana revelou ser promissora para aplicações futuras, apresentado a importante propriedade que caracteriza um catalisador: a reutilização sem ser consumido durante a reacção nem desactivado.

### 3.2.3.2. Reacções em reactor de membranas catalíticas

Com o intuito avaliar a permeação da água através da membrana segundo os parâmetros estudados (carga de catalisador, reticulação e balaço hidrofílico/hidrofóbico), efectuaram-se ensaios catalíticos com as membranas desenvolvidas num reactor de membrana catalítica com pervaporação acoplada. A Figura 3.54 apresenta um esquema do funcionamento ideal do reactor de membrana com pervaporação acoplada, em que apenas a água formada durante a reacção atravessa a membrana e é arrastada sob a forma gasosa pelo gás de varrimento, que neste caso, é azoto seco.

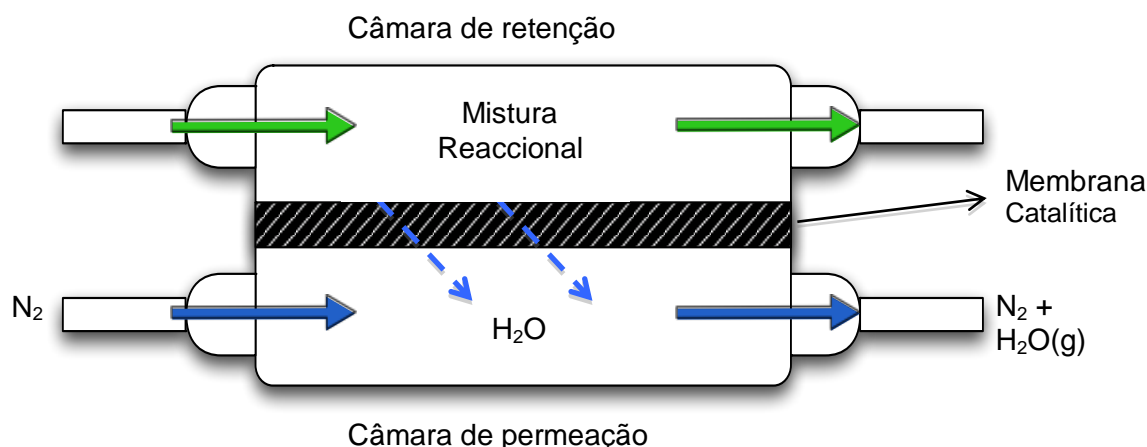
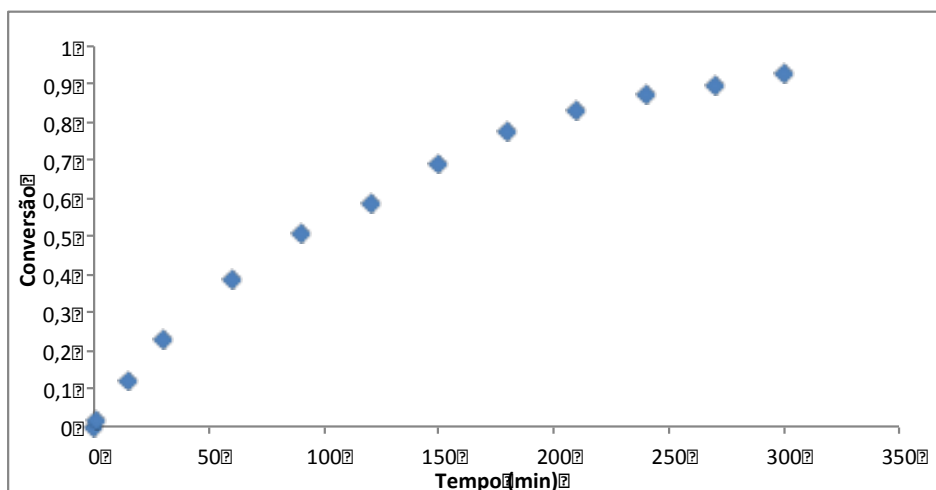


Figura 3.54 – Esquema do reactor de membranas catalítico com pervaporação acoplada.

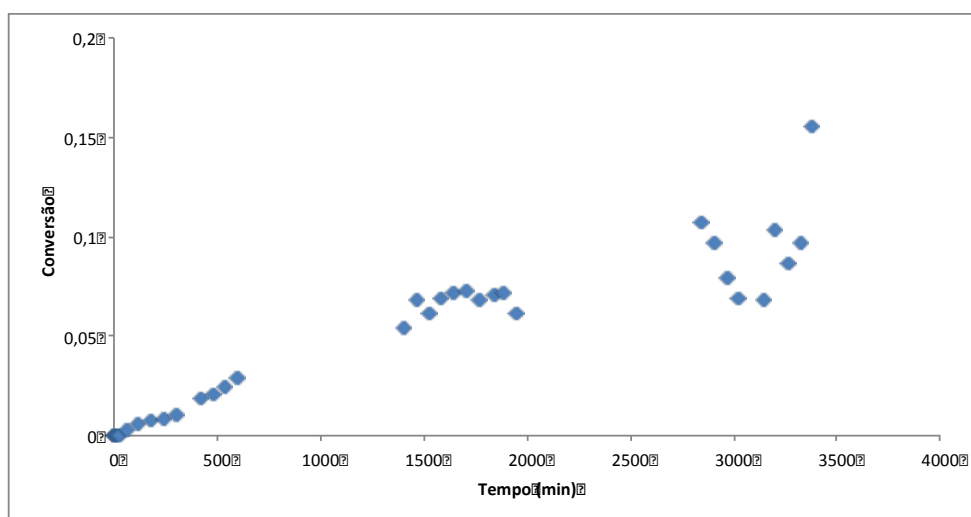
No entanto, só foi possível realizar ensaios catalíticos às membranas **PVAC5GU2**, **PVAC10GU10** e **PVAC10GU2ACT10**, pois durante a implementação deste processo surgiram várias adversidades, mais concretamente, o rompimento da membrana, levando a fugas inevitáveis da mistura líquida para a câmara de permeação, pelo que foi impossível comparar os efeitos dos parâmetros estudados, no processo.

Neste trabalho é proposta uma alternativa ao processo da reacção de acetalização com destilação azeotrópica pelo que, nesta secção, e dada as circunstâncias, optou-se apenas por comparar as curvas cinéticas obtidas do processo da reacção de acetalização em reactor de membranas catalítica (Figura 3.56-Figura 3.58) com pervaporação acoplada com a curva cinética do processo com destilação azeotrópica (Figura 3.55).

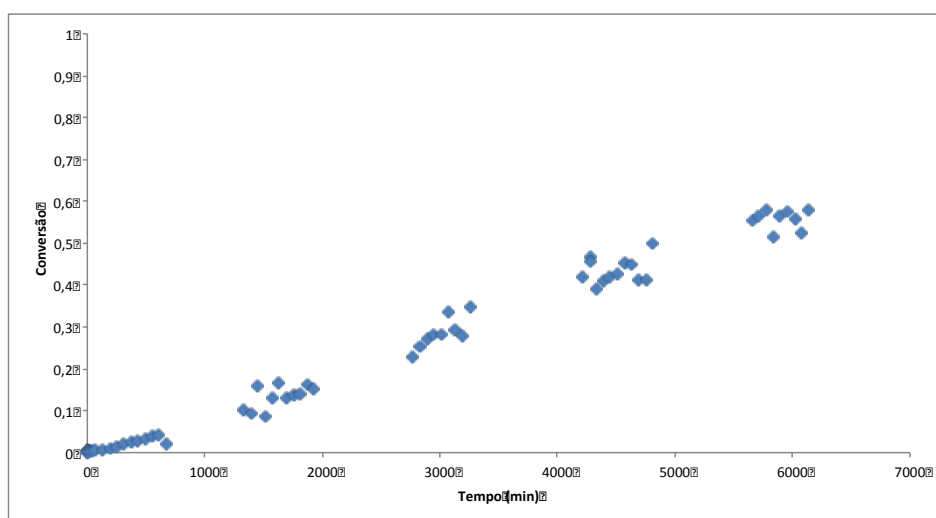




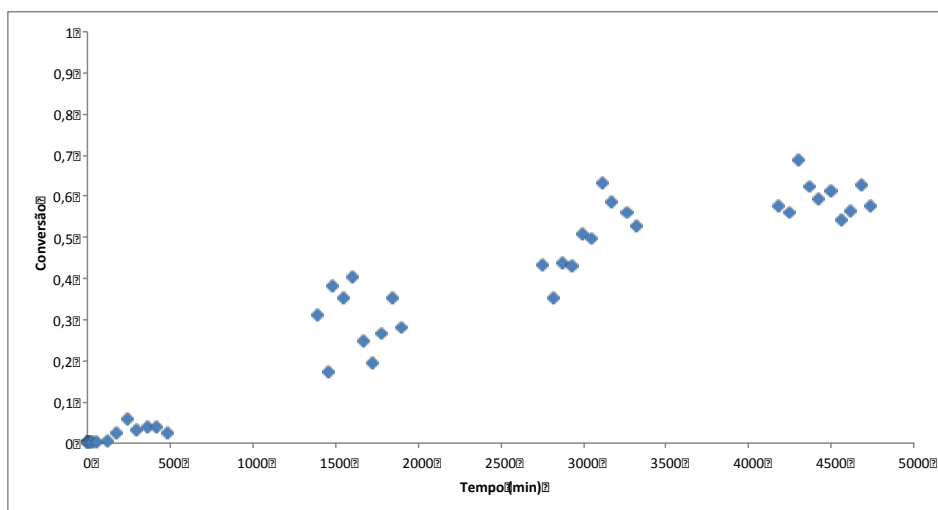
**Figura 3.55 – Curva cinética da reacção de acetalização com destilação azeotrópica.**



**Figura 3.56 – Curva cinética da reacção de acetalização em reactor de membranas catalítico com PVAC5GU2.**



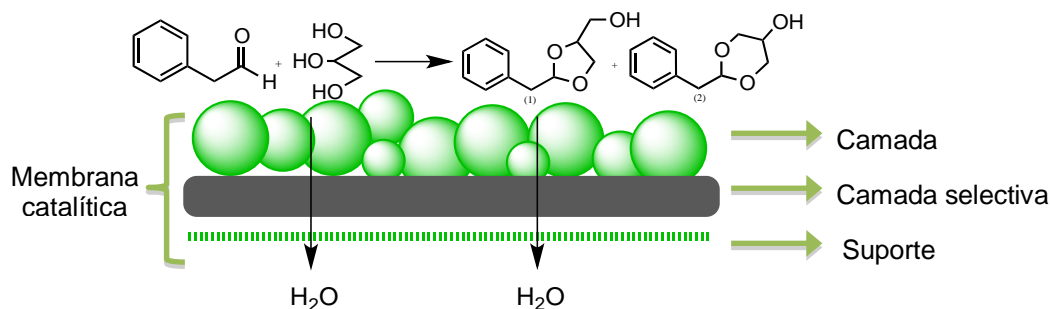
**Figura 3.57 - Curva cinética da reacção de acetalização em reactor de membranas catalítico com PVAC10GU10.**



**Figura 3.58 – Curva cinética da reacção de acetalização em reactor de membranas catalítico com PVAC10GU2ACT10.**

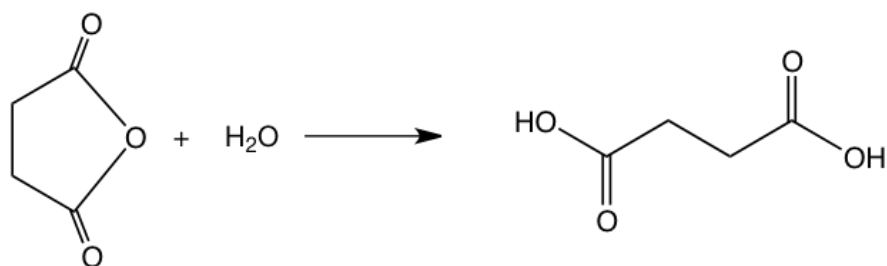
Pela comparação dos gráficos anteriores, é evidente que as reacções efectuadas em reactor de membranas atingem conversões inferiores à reacção com destilação azeotrópica, não desprezando o facto do tempo de reacção ser maior. Nomeadamente, na Figura 3.57 e na Figura 3.58, parece que o equilíbrio químico ainda não foi atingido e, portanto, dá a entender que a reacção poderia ser prolongada por mais algum tempo.

Relativamente à curva cinética da Figura 3.56, pode-se constatar que a conversão alcançada foi consideravelmente inferior e a razão deste facto pode estar na orientação errada da membrana no reactor. Como já foi referido anteriormente, as membranas catalíticas produzidas neste trabalho experimental são consideradas assimétricas, sendo constituídas por uma camada catalítica numa das superfícies (onde se encontra a maior parte das partículas de catalisador), por uma camada selectiva e por um suporte. Assim, a membrana deve ter uma orientação específica dentro de reactor, de forma a que a camada catalítica esteja em contacto com a mistura reaccional, tal como está representado na Figura 3.59.



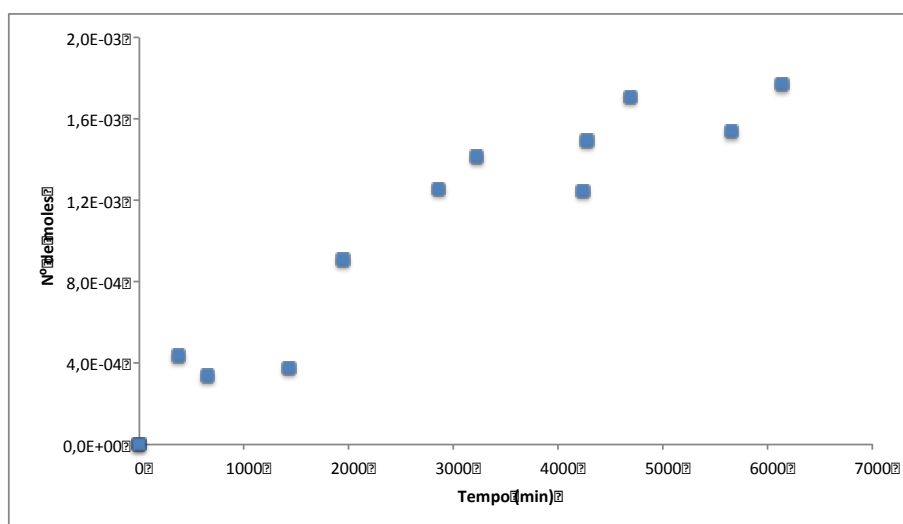
**Figura 3.59 – Representação esquemática da constituição da membrana catalítica assimétrica, com a permeação das moléculas de água e com reacção a ter lugar na camada catalítica.**

Relativamente ao ensaio catalítico com a membrana **PVAC10GU10**, foi possível recolher amostras periódicas da solução de anidrido succínico em acetona, solução esta que permite a identificação da água permeada pela razão estequiométrica da seguinte reacção química:



**Figura 3.60 – Reacção entre anidrido succínico com a água para formação do ácido succínico.**

Após a integração dos picos cromatográficos anidrido succínico e ácido succínico, admitindo um factor de resposta de 1 (Equação 2.4), determinou-se a variação do número de moles de água permeada (Figura 3.61). A estas foi descontado o número de moles de água já presente na acetona, pelo que se deveria ter secado, previamente, recorrendo a peneiros moleculares. É também possível afirmar que a membrana é selectiva apenas à água, não se tendo observado outros componentes da reacção na solução de anidrido succínico.



**Figura 3.61 – Variação do número de moles de anidrido succínico (NAnS) e de água permeada (NH<sub>2</sub>O) com o tempo**

Para uma primeira abordagem, foi possível reproduzir ensaios catalíticos em reactor de membranas com pervaporação acoplada. Embora os resultados obtidos fossem muito modestos quando comparados com a destilação azeotrópica, deve ser salientado que corresponderam à primeira utilização da membrana. Pelos resultados obtidos com as membranas em reactor *batch*, é

de esperar uma melhoria significativa nas reutilizações da mesma membrana. Foi demonstrado que há permeação de água, pelo que a engenharia por trás da intensificação do processo da reacção de acetalização revelou ser um sucesso. Isto é, a implementação da reacção e separação num único passo a fim de maximizar a conversão foi exequível. Será interessante para estudos futuros a optimização de outros parâmetros deste processo, como a espessura da membrana, a espessura da camada catalítica, a utilização de vácuo em vez de um gás de arrastamento, ou até mesmo a utilização de outras membranas (por exemplo, de quitosano).

## 4. Conclusões

O objectivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de membranas catalíticas compósitas à base de PVA reticuladas com glutaraldeído, e com as partículas de zeólito H-USY CBV 720 dispersas na matriz polimérica, para serem aplicadas na reacção de acetalização do fenilacetaldéido com o glicerol em reactor de membrana catalítica, com pervaporação acoplada. Este processo surge como alternativa à destilação azeotrópica reactiva, sendo justificado pelas vantagens económicas e ambientais obtidas na eliminação de operações unitárias envolvidas na recuperação e separação do solvente.

Numa primeira fase, a fim de perceber o mecanismo da reacção de acetalização e o papel do zeólito H-USY na reacção, procedeu-se a ensaios catalíticos em *batch*. Concluiu-se, por modelação cinética e por análise de variância, que o melhor modelo que descreve a reacção de acetalização é do tipo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo limitante. Foram realizados ensaios catalíticos a temperaturas diferentes (100, 110, 120 e 130 °C), que permitiram concluir que a reacção de acetalização é endotérmica, dado que a constante de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura.

Realizou-se o estudo da estabilidade do catalisador usando-se a mesma amostra em quatro testes catalíticos consecutivos, tendo sido observado que, na quarta utilização, a amostra apresenta ainda uma actividade catalítica correspondente a  $\frac{1}{3}$  da sua actividade inicial.

A técnica experimental para obtenção das membranas catalíticas compósitas foi bem sucedida, tendo-se reproduzido membranas com massas e espessuras muito semelhantes, e com a geometria adequada para aplicação em reactor de membrana. Três efeitos foram estudados nas propriedades das membranas: efeito de carga, efeito da reticulação, efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico (tratamento de acetilação).

Os ensaios de inchamento revelaram que, com o aumento da carga de catalisador, a capacidade da membrana inchar com a água passa por um máximo, devido ao papel de espaçador das próprias partículas de zeólito. Com o aumento do grau de reticulação e do grau de acetilação, verificou-se uma diminuição da percentagem de inchamento em água, sugerindo-se a diminuição da hidrofília como justificação para estes resultados. Estes resultados foram também suportados pelos dados obtidos a partir dos ângulos de contacto.

Da análise semi-quantitativa, por espectroscopia FTIR, verificou-se que a adição excessiva de agente reticulante pode conduzir a reticulações incompletas, ficando um grupo carbonilo do glutaraldeído por reagir. Foi possível constatar que o tratamento de acetilação não foi totalmente bem sucedido, pois não foram atingidas as percentagens teóricas de acetilação pretendidas.

A morfologia da superfície das membranas foi analisada por SEM e AFM, onde foi possível especular uma correlação entre a rugosidade média e a hidrofília. Mais precisamente, o aumento da hidrofília das membranas poderá levar a um maior teor em água na matriz polimérica, o que por sua

vez, leva ao aumento da plasticidade das membranas, reduzindo a sua rugosidade.

Como intuito de estudar os efeitos da carga de catalisador, da reticulação do polímero e do balanço hidrofílico/hidrofóbico nas propriedades de sorção e de transporte das membranas catalíticas, realizaram-se ensaios de actividade catalítica em *batch* com as membranas cortadas em pedaços com a forma de pequenos discos. As curvas cinéticas obtidas apresentam um período de indução inicial, mais ou menos prolongado, aspecto que as distingue das obtidas com o catalisador livre. Esta observação conduziu à hipótese da existência dum efeito pronunciado do produto da reacção nas propriedades de transporte da membrana. O acetal formado poderia fixar-se nos grupos OH das cadeias de polímero, actuando como espaçador e permitindo o aumento da difusão dos reagentes através da matriz polimérica.

O ajuste às curvas cinéticas experimentais dum modelo cinético-difusional assumindo uma dependência exponencial entre a difusividade dos reagentes e a concentração do acetal, permitiu não somente suportar a hipótese formulada, mas também correlacionar os parâmetros do modelo com as características das membranas.

O aumento da carga de catalisador parece produzir dois efeitos interligados com consequências opostas. Por um lado, a difusividade inicial dos reagentes diminui, provavelmente devido a um efeito de obstáculo à passagem das moléculas, por parte das partículas de catalisador. Por outro lado, a extensão do período de indução diminui com o aumento da carga de catalisador, provavelmente devido ao papel de espaçador das partículas, as quais libertam um crescente número de grupos OH das interacções intercadeias, deixando-os livres para a fixação das moléculas de acetal.

A diminuição da taxa de aumento da difusividade dos reagentes, calculada pelo modelo, com o aumento da reticulação, sugere a diminuição da influência do efeito de espaçador do reticulante, nas propriedades de transporte das membranas. Para as reticulações mais elevadas, foi possível constatar que o próprio agente reticulante também pode provocar um efeito de obstáculo.

Relativamente ao efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico, o aumento da acetilação parece provocar uma menor interacção entre as cadeias de PVA e facilitar a difusão das moléculas dos reagentes e dos produtos.

Foram efectuadas reutilizações de uma das membranas com o objectivo de estudar a sua estabilidade catalítica, as quais permitiram concluir que as propriedades de transporte são melhoradas, devido às moléculas residuais de acetal. Provavelmente, estas permanecem ligadas ao grupos OH do PVA, desempenhando um papel de espaçador. Observou-se que, não só que a actividade catalítica aumentou radicalmente com as reutilizações, com concomitante diminuição considerável da extensão do período de indução inicial, mas também que as membranas catalíticas apresentam uma actividade catalítica várias ordens de grandeza superior à do catalisador livre.

Foi possível efectuar ensaios catalíticos em reactor de membrana com pervaporação acoplada usando o azoto como gás de varrimento, sem que ocorressem fugas durante um longo período de tempo. A pervaporação foi bem sucedida, na medida em que ocorreu permeação da água

através da membrana, tendo-se verificado a selectividade desta à água. No entanto, as conversões atingidas não se aproximam das da destilação azeotrópica reactiva, pelo que se sugere, para trabalhos futuros, a optimização de outros parâmetros reaccionais.





## 5. Referências Bibliográficas

- [1] K. Bauer, D. Garbe e H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials - Preparation, Properties and Uses*, 4th ed. Weinheim, Germany, 2001.
- [2] M.J. Climent, A. Corma e A. Velty, "Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts," *Appl. Catal., A*, vol. 263, pp. 155–161, 2004.
- [3] Royal Botanic Gardens, Kew. *Hyacinthus orientalis* L., Sp. Pl.: 317 (1753). [Online]. [http://apps.kew.org/wcsp/namedetail.do?name\\_id=278658](http://apps.kew.org/wcsp/namedetail.do?name_id=278658) (Acedido a 18 de Dezembro, 2011)
- [4] M.B. Güemez, H.M. van Veen, A. Motelica, J.F. Vente, P.L. Ariasa e I. Agirre, "Acetalization reaction of ethanol with butyraldehyde coupled with pervaporation. Semi-batch pervaporation studies and resistance of HybSi® membranes to catalyst impacts," *J. Membr. Sci.*, vol. 371, pp. 179-188, 2011.
- [5] Y. Zheng, X. Chen e Y. Shen, "Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock," *Chem. Rev.*, vol. 108, pp. 5253–5277, 2008.
- [6] J.L. Figueiredo e F.R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, 2nd ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian - Serviço de Educação e Bolsas, 2007.
- [8] J.E. Castanheiro, "Hidratação de  $\alpha$  -Pineno Em Reactores De Membrana Catalítica Polimérica ," Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Tese de doutoramento em Engenharia Química 2004.
- [7] E. Drioli E. Fontananova, "Catalytic Membranes and Membrane Reactors," in *Comprehensive Membrane Science and Engineering, Volume 3*, Enrico Drioli and Lidieta Giorno, Eds. Rende (CS), Itália: Elsevier B.V., 2010, pp. 109-133.
- [9] S. Bordiga, R. Prins, J. A. van Bokhoven e B. Xu, "Effect of framework Si/Al ratio and extra-framework aluminum on the catalytic activity of Y zeolite," *Appl. Catal., A*, vol. 333, pp. 245–253, 2007.
- [10] S.Y. Lim, B. Park, F. Hung, M. Sahimi e T.T. Tsotsis, "Design issues of pervaporation membrane reactors for esterification," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, pp. 4933 – 4946, 2002.
- [11] Canadian Centre for Occupational Health & Safety. 2-Health Effects of Toluene. [Online]. [http://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/chem\\_profiles/toluene/health\\_tol.html](http://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/toluene/health_tol.html) (acedido a 14 de Janeiro, 2012)
- [12] J. Caro, "Basic Aspects of Membrane Reactors," in *Comprehensive Membrane Science and Engineering, Volume 3*, Enrico Drioli and Lidieta Giorno, Ed. Rende (CS), Itália: Elsevier B.V.,

2010, pp. 1-24.

- [13] H.S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Third Edition ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.
- [14] T.A. Peters, *Catalytic pervaporation membranes for close integration of reaction and separation*. Eindhoven: Library Eindhoven University of Technology, 2006.
- [15] B. Van der Bruggen, "Pervaporation Membrane Reactors," in *Comprehensive Membrane Science and Engineering, Volume 3*, Lidiatta Giorno E. Drioli, Ed. Rende (CS), Itália: Elsevier B.V., 2010, pp. 135-163.
- [16] T.A. Peters, N.E. Benes e J.T.F. Keurentjes, "Zeolite-Coated Ceramic Pervaporation Membranes; Pervaporation-Esterification Coupling and Reactor Evaluation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 9490-9496, 2005.
- [18] X. Feng e R.Y.M. Huang, "Studies of a membrane reactor: esterification facilitated by pervaporation ," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, pp. 4673-4679, 1996.
- [17] S.S. Ozdemir, M.G. Buonomenna e E. Drioli, "Catalytic polymeric membranes: Preparation and application," *Appl. Catal., A*, vol. 307, pp. 167–183, 2006.
- [19] M.T. Mernandes, "Membranas isotrópicas e anisotrópicas densas baseadas em polímeros naturais para desidratação de etanol por pervaporação," Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em engenharia química, COPPE 2010.
- [20] V.S. Praptowidodo, "Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane," *J. Mol. Struct.*, vol. 739, pp. 207–212, 2005.
- [21] K.C.S. Figueiredo, T.L.M. Alves e C.P. Borges, "Poly(vinyl alcohol) Films Crosslinked by Glutaraldehyde Under Mild Conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 111, pp. 3074–3080, 2009.
- [22] H.S. Mansur, C.M. Sadahira, A.N. Souza e A.A.P. Mansur, "FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde," *Mater. Sci. Eng., C*, vol. 28, pp. 539–548, 2008.
- [23] J.E. Castanheiro, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, R. Oliveira e J. Vital, "Hydration of  $\alpha$ -pinene over molybdophosphoric acid immobilized in hydrophobically modified PVA membranes," *Catal. Today*, vol. 104, pp. 296–304, 2005.
- [24] G. Barbieri, F. Scura e A. Brunetti, "Modelling and Simulation of Catalytic Membrane Reactors," in *Comprehensive Membrane Science and Engineering, Volume 3*, Enrico Drioli, Ed. Rende

(CS), Itália: Elsevier B.V., 2010, pp. 57-79.

- [25] R.W. Baker e J.G. Wijmans, "The solution-diffusion model: a review," *J. Membr. Sci.*, vol. 107, pp. 1-21, 1995.
- [26] B. Park e T.T. Tsotsis, "Models and experiments with pervaporation membrane reactors integrated with an adsorbent system," *Chem. Eng. Process.*, vol. 43, pp. 1171–1180, 2004.
- [28] M.T. Sanz e J. Gmehling, "Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation Part I: Kinetics and pervaporation studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 123, pp. 1–8, 2006.
- [27] I. Agirre, M.B. Güemez, A. Motelica, H.M. van Veen, J.F. Vente e P.L. Arias, "The Conceptual Design of a Continuous Pervaporation Membrane Reactor for the Production of 1,1-Diethoxy Butane," *AIChE J.*, vol. 58, pp. 1862-1868, 2012
- [29] M.T. Sanz e J. Gmehling, "Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation Part II. Study of a pervaporation reactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 123, pp. 9–14, 2006.
- [30] J.M. Sousa, P. Cruz, F.D. Magalhães e A. Mendes, "Modeling catalytic membrane reactors using an adaptive wavelet-based collocation method," *J. Membr. Sci.*, vol. 208, pp. 57–68, 2002.
- [31] H. Schönherr, A. Jenkins e R. Förch, "Appendix C - Contact Angle Goniometry," in *Surface design: applications in bioscience and nanotechnology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009, pp. 471-473.
- [32] A.M. Ruvalcaba, J.C.S. Díaz, F. Becerra, L.E.C. Barba e A.G. Álvarez, "Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/chitosan hydrogels," *EXPRESS POLYM LETT*, vol. 3, pp. 25-32, 2009.
- [33] R.G. Bray e J.P. Sibilía, "Molecular Spectroscopy," in *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, J. Sibilía, Ed. New York, USA: VCH Publishers, Inc., 1996, pp. 17-37.
- [34] J.E. Macur, J. Martí e S. Lui, "Microscopy," in *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, J. Sibilía, Ed. New York, USA: VCH Publishers, Inc., 1996, pp. 167-197.
- [35] Zeolyst International. Zeolite Y. [Online]. <http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zeolite-y.aspx> (Acedido a 4 de Fevereiro, 2012)
- [36] D.S. Soper. p-Value Calculator for an F-Test (Online Software). [Online]. <http://www.danielsoper.com/statcalc3> (Acedido a 11 de Março, 2012)
- [38] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89th ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press/Taylor and Francis, 2009.
- [37] P. Atkins e J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Ninth Edition ed. United States of America: Oxford University Press, 2010.

- [39] D. Basu, *Dictionary of Pure and Applied Physics (Comprehensive Dictionary of Physics)*, D. Basu, Ed. Florida, USA: CRC Press, 2000.
- [40] L. Guerreiro, P.M. Pereira, I.M. Fonseca, R.M. Martin-Aranda, A.M. Ramos, J.M.L. Dias, R. Oliveira e J. Vital, "PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis," *Catal. Today*, vol. 156, pp. 191–197, 2010.

## 6. Anexos

### Anexo A. Recta de calibração do caudal volumétrico de azoto

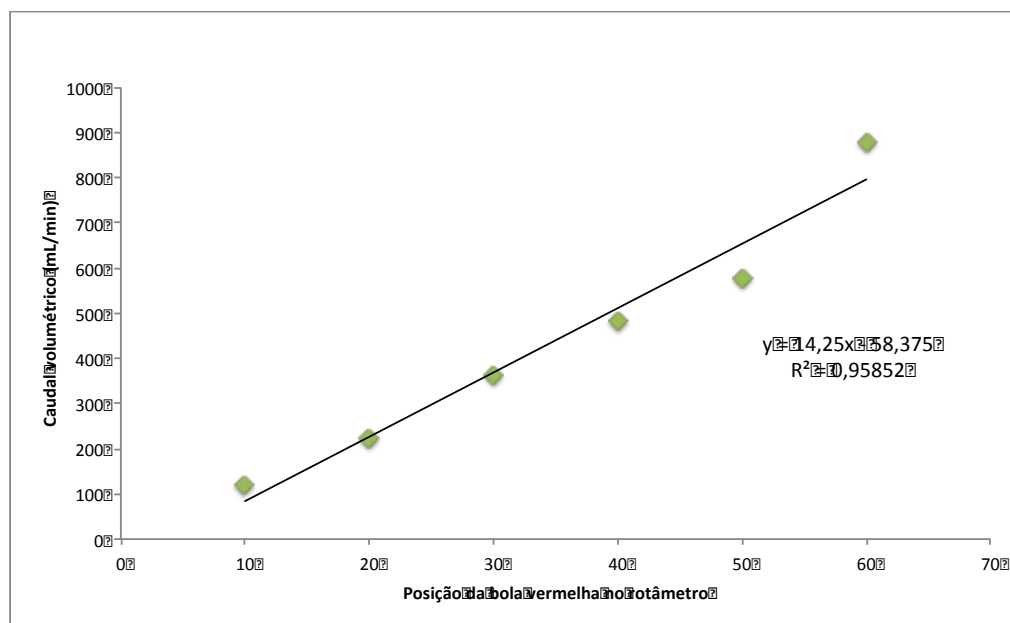


Figura 6.1 - Recta de calibração do caudal volumétrico de azoto relativamente à posição da bola vermelha no rotâmetro.

## Anexo B. Rectas de calibração para determinação dos factores de resposta do picos cromatográficos

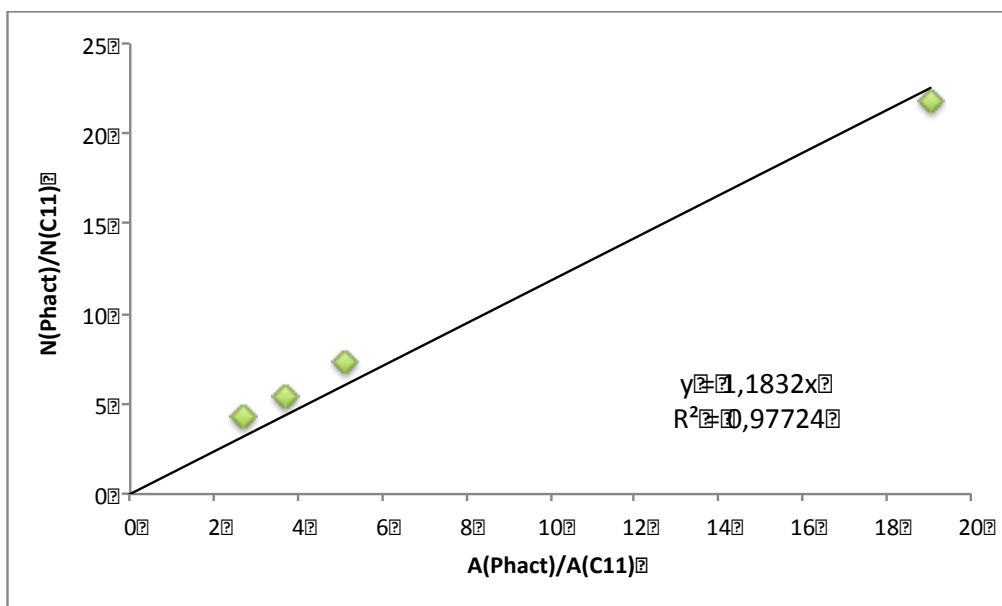


Figura 6.2 – Recta de calibração da razão molar de Phact /C11 em função das razões das áreas Phact/C11 dos picos cromatográficos.

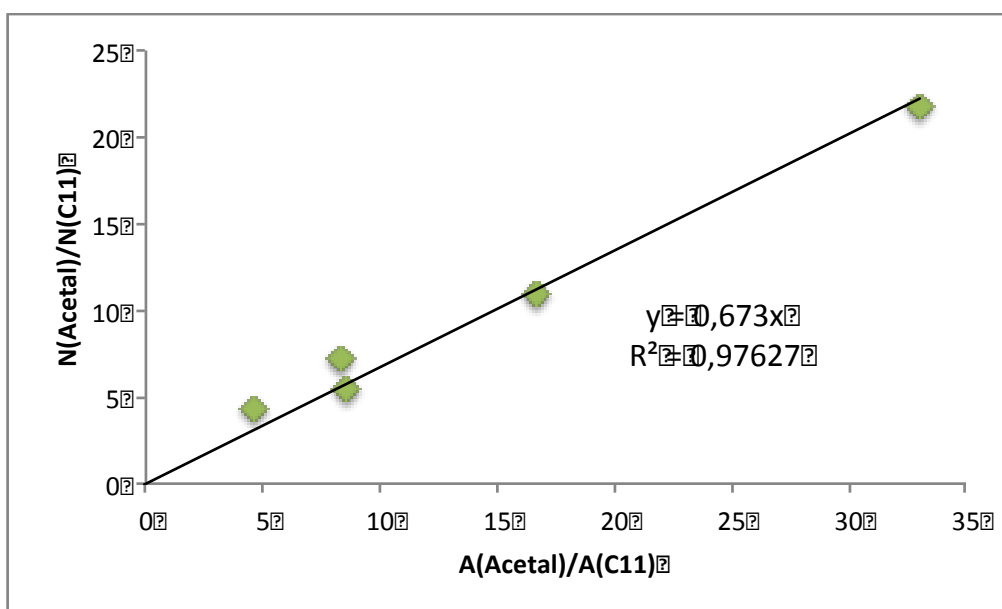
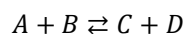


Figura 6.3 – Recta de calibração da razão molar de Acetal/C11 em função das razões das áreas Acetal/C11 dos picos cromatográficos.

## Anexo C. Dedução da expressão da variação da conversão

### Anexo C.1. Modelo Pseudo-homogéneo

Reacção genérica:



$A \equiv$  Fenilacetaldeído

$B \equiv$  Glicerol

$C \equiv$  2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano e 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano

$D \equiv$  Água

Lei cinética:

$$-r'_A = k' \cdot \left( C_A C_B - \frac{C_C C_D}{Ke} \right)$$

Balanço molar ao reactor:

$$-r_A = \frac{W}{V} (-r'_A) = \frac{W}{V} k' \cdot \left( C_A C_B - \frac{C_C C_D}{Ke} \right) \Leftrightarrow -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k' \cdot \left( C_A C_B - \frac{C_C C_D}{Ke} \right)$$

Estequiometria:

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}X = C_{A0} \left( \frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X \right) = C_{A0}(\theta_B - X)$$

$$C_C = C_D = C_{A0}X$$

Substituindo as concentrações de cada espécie em função da concentração inicial de A:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k' \cdot \left( C_{A0}(1 - X)C_{A0}(\theta_B - X) - \frac{C_{A0}X \cdot C_{A0}X}{Ke} \right)$$

$$C_{A0} \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k' \cdot C_{A0}^2 \left( (1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{Ke} \right)$$

Pelo método de Euler:

$$\frac{dX}{dt} \approx \frac{\Delta X}{\Delta t}$$

em que  $\Delta X = X_{i+1} - X_i$

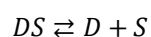
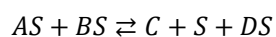
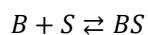
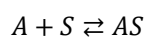
Pelo que se obtém:

$$X_{i+1} = X_i + \frac{W}{V} \cdot k' \cdot C_{A0} \left( (1 - X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{Ke} \right) \cdot \Delta t$$



## Anexo C.2. Modelo Langmuir-Hinshelwood

Mecanismo reaccional genérico:



$A \equiv$  Fenilacetaldeído

$B \equiv$  Glicerol

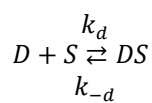
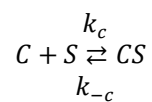
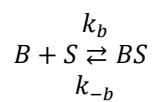
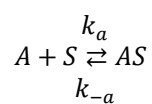
$C \equiv$  2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano e 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano

$D \equiv$  Água

$S \equiv$  Centro Activo

**Mecanismo admitindo a reacção em superfície como passo controlador:**

Reacções de adsorção:



Constantes de adsorção:

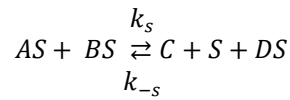
$$K_A = \frac{C_{AS}}{C_A \cdot C_S} = \frac{k_a}{k_{-a}} \Leftrightarrow C_{AS} = K_A C_A C_S$$

$$K_B = \frac{C_{BS}}{C_B \cdot C_S} = \frac{k_b}{k_{-b}} \Leftrightarrow C_{BS} = K_B C_B C_S$$

$$K_C = \frac{C_{CS}}{C_C \cdot C_S} = \frac{k_c}{k_{-c}} \Leftrightarrow C_{CS} = K_C C_C C_S$$

$$K_D = \frac{C_{DS}}{C_D \cdot C_S} = \frac{k_d}{k_{-d}} \Leftrightarrow C_{DS} = K_D C_D C_S$$

Reacção de superfície:



Lei cinética:

$$-r'_A = k'_s \cdot \left( C_{AS} C_{BS} - \frac{C_C C_S C_{DS}}{K_S} \right)$$

Balanço molar ao reactor:

$$-r_A = \frac{W}{V} (-r'_A) = \frac{W}{V} k'_s \cdot \left( C_{AS} C_{BS} - \frac{C_C C_S C_{DS}}{K_S} \right) \Leftrightarrow -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} k'_s \cdot \left( C_{AS} C_{BS} - \frac{C_C C_S C_{DS}}{K_S} \right)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_s \cdot \left( K_A C_A C_S K_B C_B C_S - \frac{C_C C_S K_D C_D C_S}{K_S} \right)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_s \cdot C_S^2 \left( K_A C_A K_B C_B - \frac{C_C K_D C_D}{K_S} \right) = \frac{W}{V} \cdot k'_s \cdot K_A K_B \cdot C_S^2 \left( C_A C_B - \frac{C_C K_D C_D}{K_A K_B K_S} \right)$$

A concentração total dos centros activos é dada pela soma dos centros activo livres com os centros activos ocupados por cada espécie, ou seja:

$$C_t = C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS} = C_S + K_A C_A C_S + K_B C_B C_S + K_C C_C C_S + K_D C_D C_S$$

$$C_t = C_S (1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D}$$

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_s \cdot K_A K_B \cdot \left( \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D} \right)^2 \left( C_A C_B - \frac{C_C K_D C_D}{K_A K_B K_S} \right)$$

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot \left( \frac{C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K e_{ap}}}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^2} \right)$$

em que:

$$k'_{ap} = k'_s \cdot K_A K_B \cdot C_t^2$$

e que no equilíbrio químico:

$$-r_A = 0 \Rightarrow K_A C_A K_B C_B - \frac{C_C K_D C_D}{K_S} \Leftrightarrow \frac{C_{Ce} C_{De}}{C_{Ae} C_{Be}} = \frac{K_S K_A K_B}{K_D} = K e_{ap}$$

Estequiometria:

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}X = C_{A0} \left( \frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X \right) = C_{A0}(\theta_B - X)$$

$$C_C = C_D = C_{A0}X$$

Substituindo as concentrações de cada espécie em função da concentração inicial de A:

$$\therefore -\frac{d(C_{A0}X)}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot \left( \frac{C_{A0}(1 - X)C_{A0}(\theta_B - X) - \frac{C_{A0}X \cdot C_{A0}X}{K e_{ap}}}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^2} \right)$$

$$\therefore -\frac{d(C_{A0}X)}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0}^2 \left( \frac{(1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K e_{ap}}}{(1 + K_A C_{A0}(1 - X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X)^2} \right)$$

$$\therefore C_{A0} \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0}^2 \left( \frac{(1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K e_{ap}}}{(1 + K_A C_{A0}(1 - X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X)^2} \right)$$

Pelo método de Euler:

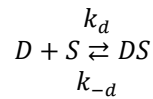
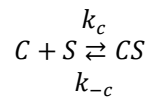
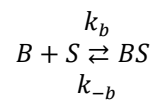
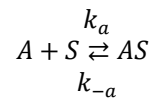
$$\frac{dX}{dt} \approx \frac{\Delta X}{\Delta t}$$

em que  $\Delta X = X_{i+1} - X_i$

$$\therefore X_{i+1} = X_i + \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0} \left( \frac{(1 - X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{K_{e_{ap}}}}{(1 + K_A C_{A0}(1 - X_i) + K_B C_{A0}(\theta_B - X_i) + K_C C_{A0} X_i + K_D C_{A0} X_i^2)} \right) \cdot \Delta t$$

**Mecanismo admitindo a adsorção do fenilacetaldéido como passo controlador:**

Reacções de adsorção:



Constantes de adsorção:

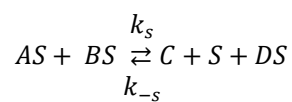
$$K_A = \frac{C_{AS}}{C_A \cdot C_S} = \frac{k_a}{k_{-a}}$$

$$K_B = \frac{C_{BS}}{C_B \cdot C_S} = \frac{k_b}{k_{-b}} \Leftrightarrow C_{BS} = K_B C_B C_S$$

$$K_C = \frac{C_{CS}}{C_C \cdot C_S} = \frac{k_c}{k_{-c}} \Leftrightarrow C_{CS} = K_C C_C C_S$$

$$K_D = \frac{C_{DS}}{C_D \cdot C_S} = \frac{k_d}{k_{-d}} \Leftrightarrow C_{DS} = K_D C_D C_S$$

Reacção de superfície:



$$K_S = \frac{C_C C_S C_{DS}}{C_{AS} C_{BS}} = \frac{k_s}{k_{-s}} \Leftrightarrow C_{AS} = \frac{C_C C_S C_{DS}}{K_S C_{BS}}$$

Lei cinética:

$$-r'_A = k'_a \cdot \left( C_A C_S - \frac{C_{AS}}{K_A} \right) = k'_a \cdot \left( C_A C_S - \frac{C_C C_S C_{DS}}{K_S C_{BS} K_A} \right) = k'_a \cdot \left( C_A C_S - \frac{C_C C_S K_D C_D \epsilon_S}{K_S K_B C_B \epsilon_S K_A} \right)$$

Balanço molar ao reactor:

$$\begin{aligned} -r_A &= \frac{W}{V} (-r'_A) = \frac{W}{V} \cdot k'_a \cdot \left( C_A C_S - \frac{C_C C_S K_D C_D}{K_S K_B C_B K_A} \right) \\ -\frac{dC_A}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_a \cdot \left( C_A C_S - \frac{C_C C_S K_D C_D}{K_S K_B C_B K_A} \right) = \frac{W}{V} \cdot k'_a \cdot C_S \cdot \left( C_A - \frac{C_C K_D C_D}{K_S K_B C_B K_A} \right) \end{aligned}$$

A concentração total dos centros activos é dada pela soma dos centros activo livres com os centros activos ocupados por cada espécie, ou seja:

$$C_t = C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS} = C_S + \frac{C_C C_S C_{DS}}{K_S C_{BS}} + K_B C_B C_S + K_C C_C C_S + K_D C_D C_S$$

$$C_t = C_S + \frac{C_C C_S K_D C_D \epsilon_S}{K_S K_B C_B \epsilon_S} + K_B C_B C_S + K_C C_C C_S + K_D C_D C_S$$

$$C_t = C_S \left( 1 + \frac{C_C K_D C_D}{K_S K_B C_B} + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D \right)$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + \frac{C_C K_D C_D}{K_S K_B C_B} + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D}$$

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_a \cdot \left( \frac{C_t}{1 + \frac{C_C K_D C_D}{K_S K_B C_B} + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D} \right) \cdot \left( C_A - \frac{C_C K_D C_D}{K_S K_B C_B K_A} \right)$$

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot \left( \frac{C_A - \frac{C_C C_D}{C_B K_{e_{ap}}}}{1 + \frac{C_C K_D C_D}{K_S K_B C_B} + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D} \right)$$

em que:

$$k'_{ap} = k'_a \cdot C_t$$

e no equilíbrio químico:

$$-r_A = 0 \Rightarrow C_{Ae} = \frac{C_{Ce}K_D C_{De}}{K_S K_B C_{Be} K_A} \Leftrightarrow \frac{C_{Ce} C_{De}}{C_{Be} C_{Ae}} = \frac{K_A K_B K_S}{K_D} = K_{eap}$$

Estequiometria:

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}X = C_{A0} \left( \frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X \right) = C_{A0}(\theta_B - X)$$

$$C_C = C_D = C_{A0}X$$

Substituindo as concentrações de cada espécie em função da concentração inicial de A:

$$\begin{aligned} \therefore -\frac{d(C_{A0}X)}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot \left( \frac{C_{A0}(1 - X) - \frac{C_{A0}X \cdot C_{A0}X}{C_{A0}(\theta_B - X)K_{eap}}}{1 + \frac{C_{A0}XK_D C_{A0}X}{K_S K_B C_{A0}(\theta_B - X)} + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X} \right) \\ \therefore C_{A0} \frac{dX}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0} \left( \frac{(1 - X) - \frac{X^2}{(\theta_B - X)K_{eap}}}{1 + \frac{C_{A0}XK_D X}{K_S K_B (\theta_B - X)} + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X} \right) \\ \therefore \frac{dX}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{(1 - X) - \frac{X^2}{(\theta_B - X)K_{eap}}}{1 + \frac{C_{A0}K_D X^2}{K_S K_B (\theta_B - X)} + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X} \right) \end{aligned}$$

Uma vez que:

$$K_{eap} = \frac{K_A K_B K_S}{K_D} \Leftrightarrow K_S = \frac{K_{eap} K_D}{K_A K_B}$$

§

Pelo método de Euler:

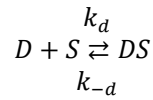
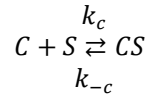
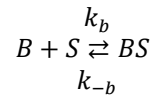
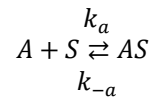
$$\frac{dX}{dt} \approx \frac{\Delta X}{\Delta t}$$

em que  $\Delta X = X_{i+1} - X_i$

$$\therefore X_{i+1} = X_i + \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{(1 - X_i) - \frac{X_i^2}{(\theta_B - X_i)K_{e_{ap}}}}{1 + \frac{K_A C_{A0} K_D X_i^2}{K_{e_{ap}} K_D (\theta_B - X_i)} + K_B C_{A0} (\theta_B - X_i) + K_C C_{A0} X_i + K_D C_{A0} X_i} \right) \cdot \Delta t$$

**Mecanismo admitindo a dessorção da água como passo controlador:**

Reacções de adsorção:



Constantes de adsorção:

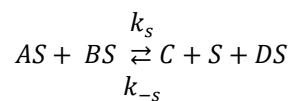
$$K_A = \frac{C_{AS}}{C_A \cdot C_S} = \frac{k_a}{k_{-a}} \Leftrightarrow C_{AS} = K_A C_A C_S$$

$$K_B = \frac{C_{BS}}{C_B \cdot C_S} = \frac{k_b}{k_{-b}} \Leftrightarrow C_{BS} = K_B C_B C_S$$

$$K_C = \frac{C_{CS}}{C_C \cdot C_S} = \frac{k_c}{k_{-c}} \Leftrightarrow C_{CS} = K_C C_C C_S$$

$$K_D = \frac{C_{DS}}{C_D \cdot C_S} = \frac{k_d}{k_{-d}}$$

Reacção de superfície:



$$K_S = \frac{C_C C_S C_{DS}}{C_{AS} C_{BS}} = \frac{k_s}{k_{-s}} \Leftrightarrow C_{DS} = \frac{K_S C_{BS} C_{AS}}{C_C C_S}$$

Lei cinética:

$$-r'_A = k'_{-d} \cdot (C_{DS} - K_D C_D C_S) = k'_{-d} \cdot \left( \frac{K_S C_{BS} C_{AS}}{C_C C_S} - K_D C_D C_S \right) = k'_{-d} \cdot \left( \frac{K_S K_B C_B K_A C_S C_A C_S}{C_C C_S} - K_D C_D C_S \right)$$

Balanço molar ao reactor:

$$\begin{aligned} -r_A &= \frac{W}{V} (-r'_A) = \frac{W}{V} \cdot k'_{-d} \cdot \left( \frac{K_S K_B C_B C_S K_A C_A}{C_C} - K_D C_D C_S \right) \\ -\frac{dC_A}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_{-d} \cdot \left( \frac{K_S K_B C_B C_S K_A C_A}{C_C} - K_D C_D C_S \right) = \frac{W}{V} \cdot k'_{-d} \cdot C_S \cdot \left( \frac{K_S K_B C_B K_A C_A}{C_C} - K_D C_D \right) \end{aligned}$$

A concentração total dos centros activos é dada pela soma dos centros activo livres com os centros activos ocupados por cada espécie, ou seja:

$$\begin{aligned} C_t &= C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS} = C_S + K_A C_A C_S + K_B C_B C_S + K_C C_C C_S + \frac{K_S C_{BS} C_{AS}}{C_C C_S} \\ C_t &= C_S + K_A C_A C_S + K_B C_B C_S + K_C C_C C_S + \frac{K_S K_B C_B C_S K_A C_A C_S}{C_C C_S} \\ C_t &= C_S \left( 1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + \frac{K_S K_B C_B K_A C_A}{C_C} \right) \\ C_S &= \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + \frac{K_S K_B C_B K_A C_A}{C_C}} \\ \therefore -\frac{dC_A}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_{-d} \cdot \left( \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + \frac{K_S K_B C_B K_A C_A}{C_C}} \right) \cdot \left( \frac{K_S K_B C_B K_A C_A}{C_C} - K_D C_D \right) \\ \therefore -\frac{dC_A}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_{-d} \cdot C_t K_S K_B K_A \cdot \left( \frac{\frac{C_B C_A}{C_C} - \frac{K_D C_D}{K_S K_B K_A}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + \frac{K_S K_B C_B K_A C_A}{C_C}} \right) \\ \therefore -\frac{dC_A}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot \left( \frac{\frac{C_B C_A}{C_C} - \frac{C_D}{K_{eap}}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + \frac{K_S K_B C_B K_A C_A}{C_C}} \right) \end{aligned}$$

em que:

$$k'_{ap} = k'_{-d} \cdot C_t K_S K_B K_A$$



e no equilíbrio químico:

$$-r_A = 0 \Rightarrow \frac{K_S K_B C_{Be} K_A C_{Ae}}{C_{Ce}} = K_D C_{De} \Leftrightarrow \frac{C_{Ce} C_{De}}{C_{Ae} C_{Be}} = \frac{K_S K_B K_A}{K_D} = K_{eap}$$

Estequiometria:

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}X = C_{A0} \left( \frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X \right) = C_{A0}(\theta_B - X)$$

$$C_C = C_D = C_{A0}X$$

Substituindo as concentrações de cada espécie em função da concentração inicial de A:

$$\therefore -\frac{d(C_{A0}X)}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{\frac{C_{A0}(\theta_B - X)C_{A0}(1 - X)}{C_{A0}X} - \frac{C_{A0}X}{K_{eap}}}{1 + K_A C_{A0}(1 - X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + \frac{K_S K_B K_A C_{A0}(1 - X)C_{A0}(\theta_B - X)}{C_{A0}X}} \right)$$

$$\therefore C_{A0} \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0} \left( \frac{\frac{(\theta_B - X)(1 - X)}{X} - \frac{X}{K_{eap}}}{1 + K_A C_{A0}(1 - X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + \frac{K_S K_B K_A C_{A0}(1 - X)(\theta_B - X)}{X}} \right)$$

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{\frac{(\theta_B - X)(1 - X)}{X} - \frac{X}{K_{eap}}}{1 + K_A C_{A0}(1 - X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + \frac{K_S K_B K_A C_{A0}(1 - X)(\theta_B - X)}{X}} \right)$$

Uma vez que:

$$K_{eap} = \frac{K_S K_B K_A}{K_D} \Leftrightarrow K_S = \frac{K_{eap} K_D}{K_B K_A}$$

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{\frac{(\theta_B - X)(1 - X)}{X} - \frac{X}{K_{eap}}}{1 + K_A C_{A0}(1 - X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + \frac{K_{eap} K_D K_B K_A C_{A0}(1 - X)(\theta_B - X)}{K_B K_A X}} \right)$$

Pelo método de Euler:

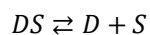
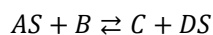
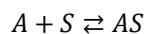
$$\frac{dX}{dt} \approx \frac{\Delta X}{\Delta t}$$

em que  $\Delta X = X_{i+1} - X_i$

$$X_{i+1} = X_i + \frac{W}{V} k'_{ap} \left( \frac{\frac{(\theta_B - X_i)(1 - X_i)}{X_i} - \frac{X_i}{K e_{ap}}}{1 + K_A C_{A0}(1 - X_i) + K_B C_{A0}(\theta_B - X_i) + K_C C_{A0} X_i + \frac{K e_{ap} K_D C_{A0}(1 - X_i)(\theta_B - X_i)}{X_i}} \right) \Delta t$$

### Anexo C.3. Modelo Eley-Rideal

Mecanismo reaccional genérico:



$A \equiv$  Fenilacetaldeído

$B \equiv$  Glicerol

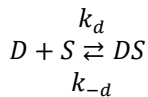
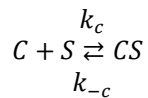
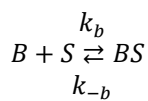
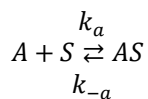
$C \equiv$  2-benzil-4-hidroximetil-1,3-dioxanolano e 2-benzil-5-hidroxi-1,3-dioxano

$D \equiv$  Água

$S \equiv$  Centro Activo

**Mecanismo admitindo a reacção em superfície como passo controlador:**

Reacções de adsorção:



Constantes de adsorção:

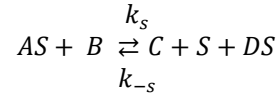
$$K_A = \frac{C_{AS}}{C_A \cdot C_S} = \frac{k_a}{k_{-a}} \Leftrightarrow C_{AS} = K_A C_A C_S$$

$$K_B = \frac{C_{BS}}{C_B \cdot C_S} = \frac{k_b}{k_{-b}} \Leftrightarrow C_{BS} = K_B C_B C_S$$

$$K_C = \frac{C_{CS}}{C_C \cdot C_S} = \frac{k_c}{k_{-c}} \Leftrightarrow C_{CS} = K_C C_C C_S$$

$$K_D = \frac{C_{DS}}{C_D \cdot C_S} = \frac{k_d}{k_{-d}} \Leftrightarrow C_{DS} = K_D C_D C_S$$

Reacção de superfície:



Lei cinética:

$$-r'_A = k'_s \cdot \left( C_{AS} C_B - \frac{C_C C_{DS}}{K_e} \right)$$

Balanço molar ao reactor:

$$\begin{aligned} -r_A &= \frac{W}{V} (-r'_A) = \frac{W}{V} \cdot k'_s \cdot \left( C_{AS} C_B - \frac{C_C C_{DS}}{K_e} \right) \\ -\frac{dC_A}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_s \cdot \left( C_{AS} C_B - \frac{C_C C_{DS}}{K_e} \right) = \frac{W}{V} \cdot k'_s \cdot \left( K_A C_A C_S C_B - \frac{C_C K_D C_D C_S}{K_e} \right) \\ -\frac{dC_A}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_s \cdot C_S \left( K_A C_A C_B - \frac{C_C K_D C_D}{K_e} \right) = \frac{W}{V} \cdot k'_s \cdot K_A \cdot C_S \left( C_A C_B - \frac{C_C K_D C_D}{K_A K_e} \right) \end{aligned}$$

A concentração total dos centros activos é dada pela soma dos centros activo livres com os centros activos ocupados por cada espécie, ou seja:

$$C_t = C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS} = C_S + K_A C_A C_S + K_B C_B C_S + K_C C_C C_S + K_D C_D C_S$$

$$C_t = C_S (1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D}$$

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_s \cdot K_A \cdot \left( \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D} \right) \left( C_A C_B - \frac{C_C K_D C_D}{K_A K_e} \right)$$

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot \left( \frac{C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_{e_{ap}}}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D} \right)$$

em que:

$$k'_{ap} = k'_s \cdot K_A \cdot C_t$$

e no equilíbrio químico:

$$-r_A = 0 \Rightarrow C_{Ae} C_{Be} = \frac{C_{Ce} K_D C_{De}}{K_A K_B K_e} \Leftrightarrow \frac{C_{Ce} C_{De}}{C_{Ae} C_{Be}} = \frac{K_e K_A K_B}{K_D} = K_{e_{ap}}$$

Estequiometria:

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}X = C_{A0} \left( \frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X \right) = C_{A0}(\theta_B - X)$$

$$C_C = C_D = C_{A0}X$$

Substituindo as concentrações de cada espécie em função da concentração inicial de A:

$$\therefore -\frac{d(C_{A0}X)}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot \left( \frac{C_{A0}(1 - X)C_{A0}(\theta_B - X) - \frac{C_{A0}X \cdot C_{A0}X}{K_{e_{ap}}}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D} \right)$$

$$\therefore -\frac{d(C_{A0}X)}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0}^2 \left( \frac{(1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{e_{ap}}}}{1 + K_A C_{A0}(1 - X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X} \right)$$

$$\therefore C_{A0} \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0}^2 \left( \frac{(1 - X)(\theta_B - X) - \frac{X^2}{K_{e_{ap}}}}{1 + K_A C_{A0}(1 - X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X} \right)$$

Pelo método de Euler:

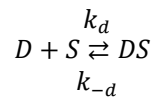
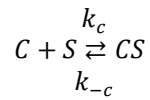
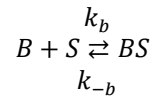
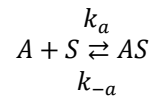
$$\frac{dX}{dt} \approx \frac{\Delta X}{\Delta t}$$

em que  $\Delta X = X_{i+1} - X_i$

$$\therefore X_{i+1} = X_i + \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0} \left( \frac{(1 - X_i)(\theta_B - X_i) - \frac{X_i^2}{K_{e_{ap}}}}{1 + K_A C_{A0}(1 - X_i) + K_B C_{A0}(\theta_B - X_i) + K_C C_{A0} X_i + K_D C_{A0} X_i} \right) \cdot \Delta t$$

**Mecanismo admitindo a adsorção do fenilacetaldéido como passo controlador:**

Reacções de adsorção:



Constantes de adsorção:

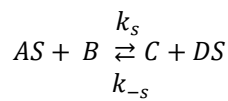
$$K_A = \frac{C_{AS}}{C_A \cdot C_S} = \frac{k_a}{k_{-a}}$$

$$K_B = \frac{C_{BS}}{C_B \cdot C_S} = \frac{k_b}{k_{-b}} \Leftrightarrow C_{BS} = K_B C_B C_S$$

$$K_C = \frac{C_{CS}}{C_C \cdot C_S} = \frac{k_c}{k_{-c}} \Leftrightarrow C_{CS} = K_C C_C C_S$$

$$K_D = \frac{C_{DS}}{C_D \cdot C_S} = \frac{k_d}{k_{-d}} \Leftrightarrow C_{DS} = K_D C_D C_S$$

Reacção de superfície:



$$K_S = \frac{C_C C_{DS}}{C_{AS} C_B} = \frac{k_s}{k_{-s}} \Leftrightarrow C_{AS} = \frac{C_C C_{DS}}{K_S C_B}$$

Lei cinética:

$$-r'_A = k'_a \cdot \left( C_A C_S - \frac{C_{AS}}{K_A} \right) = k'_a \cdot \left( C_A C_S - \frac{C_C C_{DS}}{K_S C_B K_A} \right) = k_a \cdot \left( C_A C_S - \frac{C_C K_D C_D C_S}{K_S C_B K_A} \right)$$

Balanço molar ao reactor:

$$\begin{aligned} -r_A &= \frac{W}{V} (-r'_A) = \frac{1}{W} \cdot k'_a \cdot \left( C_A C_S - \frac{C_C K_D C_D C_S}{K_S C_B K_A} \right) \\ -\frac{dC_A}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_a \cdot \left( C_A C_S - \frac{C_C K_D C_D C_S}{K_S C_B K_A} \right) = \frac{W}{V} \cdot k'_a \cdot C_S \cdot \left( C_A - \frac{C_C K_D C_D}{K_S C_B K_A} \right) \end{aligned}$$

A concentração total dos centros activos é dada pela soma dos centros activo livres com os centros activos ocupados por cada espécie, ou seja:

$$C_t = C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS} = C_S + \frac{C_C C_{DS}}{K_S C_B} + K_B C_B C_S + K_C C_C C_S + K_D C_D C_S$$

$$C_t = C_S + \frac{C_C K_D C_D C_S}{K_S C_B} + K_B C_B C_S + K_C C_C C_S + K_D C_D C_S$$

$$C_t = C_S \left( 1 + \frac{C_C K_D C_D}{K_S C_B} + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D \right)$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + \frac{C_C K_D C_D}{K_S C_B} + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D}$$

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_a \cdot \left( \frac{C_t}{1 + \frac{C_C K_D C_D}{K_S C_B} + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D} \right) \cdot \left( C_A - \frac{C_C K_D C_D}{K_S C_B K_A} \right)$$

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot \left( \frac{C_A - \frac{C_C C_D}{C_B K_{eap}}}{1 + \frac{C_C K_D C_D}{K_S C_B} + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D} \right)$$

em que:

$$k'_{ap} = k'_a \cdot C_t$$

e no equilíbrio químico:

$$-r_A = 0 \Rightarrow C_{Ae} = \frac{C_{Ce} K_D C_{De}}{K_S C_{Be} K_A} \Leftrightarrow \frac{C_{Ce} C_{De}}{C_{Ae}} = \frac{K_A K_S}{K_D} = K_{eap}$$

Estequiometria:

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}X = C_{A0} \left( \frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X \right) = C_{A0}(\theta_B - X)$$

$$C_C = C_D = C_{A0}X$$

Substituindo as concentrações de cada espécie em função da concentração inicial de A:

$$\therefore -\frac{d(C_{A0}X)}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot \left( \frac{C_{A0}(1 - X) - \frac{C_{A0}X \cdot C_{A0}X}{C_{A0}(\theta_B - X)Ke_{ap}}}{1 + \frac{C_{A0}XK_D C_{A0}X}{K_S C_{A0}(\theta_B - X)} + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X} \right)$$

$$\therefore C_{A0} \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0} \left( \frac{(1 - X) - \frac{X^2}{(\theta_B - X)Ke_{ap}}}{1 + \frac{C_{A0}XK_D X}{K_S(\theta_B - X)} + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X} \right)$$

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{(1 - X) - \frac{X^2}{(\theta_B - X)Ke_{ap}}}{1 + \frac{C_{A0}K_D X^2}{K_S(\theta_B - X)} + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X} \right)$$

Uma vez que:

$$Ke_{ap} = \frac{K_A K_S}{K_D} \Leftrightarrow K_S = \frac{Ke_{ap} K_D}{K_A}$$

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{(1 - X) - \frac{X^2}{(\theta_B - X)Ke_{ap}}}{1 + \frac{K_A C_{A0} K_D X^2}{Ke_{ap} K_D (\theta_B - X)} + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + K_D C_{A0}X} \right)$$

Pelo método de Euler:

$$\frac{dX}{dt} \approx \frac{\Delta X}{\Delta t}$$

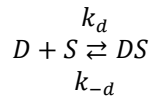
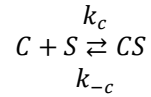
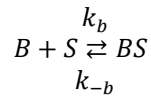
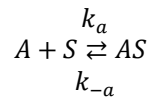
em que  $\Delta X = X_{i+1} - X_i$



$$\therefore X_{i+1} = X_i + \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{(1 - X_i) - \frac{X_i^2}{(\theta_B - X_i)K_{eap}}}{1 + \frac{K_A C_{A0} X_i^2}{K_{eap}(\theta_B - X_i)} + K_B C_{A0}(\theta_B - X_i) + K_C C_{A0} X_i + K_D C_{A0} X_i} \right) \cdot \Delta t$$

**Mecanismo admitindo a dessorção da água como passo controlador:**

Reacções de adsorção:



Constantes de adsorção:

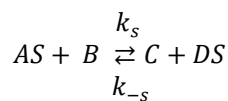
$$K_A = \frac{C_{AS}}{C_A \cdot C_S} = \frac{k_a}{k_{-a}} \Leftrightarrow C_{AS} = K_A C_A C_S$$

$$K_B = \frac{C_{BS}}{C_B \cdot C_S} = \frac{k_b}{k_{-b}} \Leftrightarrow C_{BS} = K_B C_B C_S$$

$$K_C = \frac{C_{CS}}{C_C \cdot C_S} = \frac{k_c}{k_{-c}} \Leftrightarrow C_{CS} = K_C C_C C_S$$

$$K_D = \frac{C_{DS}}{C_D \cdot C_S} = \frac{k_d}{k_{-d}}$$

Reacção de superfície:



$$K_S = \frac{C_C C_{DS}}{C_{AS} C_B} = \frac{k_s}{k_{-s}} \Leftrightarrow C_{DS} = \frac{K_S C_{AS} C_B}{C_C}$$

Lei cinética:

$$-r'_A = k'_{-d} \cdot (C_{DS} - K_D C_D C_S) = k'_{-d} \cdot \left( \frac{K_S C_{AS} C_B}{C_C} - K_D C_D C_S \right) = k'_{-d} \cdot \left( \frac{K_S K_A C_S C_A C_B}{C_C} - K_D C_D C_S \right)$$

Balanço molar ao reator:

$$\begin{aligned} -r_A &= \frac{W}{V} (-r'_A) = \frac{W}{V} k'_{-d} \cdot \left( \frac{K_S K_A C_S C_A C_B}{C_C} - K_D C_D C_S \right) \\ -\frac{dC_A}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_{-d} \cdot \left( \frac{K_S K_A C_S C_A C_B}{C_C} - K_D C_D C_S \right) = \frac{W}{V} \cdot k'_{-d} \cdot C_S \cdot \left( \frac{K_S K_A C_A C_B}{C_C} - K_D C_D \right) \end{aligned}$$

A concentração total dos centros activos é dada pela soma dos centros activo livres com os centros activos ocupados por cada espécie, ou seja:

$$\begin{aligned} C_t &= C_S + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS} = C_S + K_A C_A C_S + K_B C_B C_S + K_C C_C C_S + \frac{K_S C_{AS} C_B}{C_C} \\ C_t &= C_S + K_A C_A C_S + K_B C_B C_S + K_C C_C C_S + \frac{K_S K_A C_A C_S C_B}{C_C} \\ C_t &= C_S \left( 1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + \frac{K_S K_A C_A C_B}{C_C} \right) \\ C_S &= \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + \frac{K_S K_A C_A C_B}{C_C}} \\ \therefore -\frac{dC_A}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_{-d} \cdot \left( \frac{C_t}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + \frac{K_S K_A C_A C_B}{C_C}} \right) \cdot \left( \frac{K_S K_A C_A C_B}{C_C} - K_D C_D \right) \\ \therefore -\frac{dC_A}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_{-d} \cdot C_t K_S K_A \cdot \left( \frac{\frac{C_A C_B}{C_C} - \frac{K_D C_D}{K_S K_A}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + \frac{K_S K_A C_A C_B}{C_C}} \right) \\ \therefore -\frac{dC_A}{dt} &= \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot \left( \frac{\frac{C_A C_B}{C_C} - \frac{C_D}{K_{eap}}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + \frac{K_S K_A C_A C_B}{C_C}} \right) \end{aligned}$$

em que:

$$k_{ap} = k'_{-d} \cdot C_t K_S K_A$$

e no equilíbrio químico:

$$-r'_A = 0 \Rightarrow \frac{K_S K_A C_{Ae} C_{Be}}{C_{Ce}} = K_D C_{De} \Leftrightarrow \frac{C_{Ce} C_{De}}{C_{Ae} C_{Be}} = \frac{K_S K_A}{K_D} = K_{eap}$$

Estequiometria:

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}X = C_{A0} \left( \frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X \right) = C_{A0}(\theta_B - X)$$

$$C_C = C_D = C_{A0}X$$

Substituindo as concentrações de cada espécie em função da concentração inicial de A:

$$\therefore -\frac{d(C_{A0}X)}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot \left( \frac{\frac{C_{A0}(1-X)C_{A0}(\theta_B - X)}{C_{A0}X} - \frac{C_{A0}X}{K_{eap}}}{1 + K_A C_{A0}(1-X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + \frac{K_S K_A C_{A0}(1-X)C_{A0}(\theta_B - X)}{C_{A0}X}} \right)$$

$$\therefore C_{A0} \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \cdot C_{A0} \left( \frac{\frac{(1-X)(\theta_B - X)}{X} - \frac{X}{K_{eap}}}{1 + K_A C_{A0}(1-X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + \frac{K_S K_A C_{A0}(1-X)(\theta_B - X)}{X}} \right)$$

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{\frac{(1-X)(\theta_B - X)}{X} - \frac{X}{K_{eap}}}{1 + K_A C_{A0}(1-X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + \frac{K_S K_A C_{A0}(1-X)(\theta_B - X)}{X}} \right)$$

Uma vez que:

$$K_{eap} = \frac{K_S K_A}{K_D} \Leftrightarrow K_S = \frac{K_{eap} K_D}{K_A}$$

$$\therefore \frac{dX}{dt} = \frac{W}{V} \cdot k'_{ap} \left( \frac{\frac{(1-X)(\theta_B - X)}{X} - \frac{X}{K_{eap}}}{1 + K_A C_{A0}(1-X) + K_B C_{A0}(\theta_B - X) + K_C C_{A0}X + \frac{K_{eap} K_D K_A C_{A0}(1-X)(\theta_B - X)}{K_A X}} \right)$$

Pelo método de Euler:

$$\frac{dX}{dt} \approx \frac{\Delta X}{\Delta t}$$

em que  $\Delta X = X_{i+1} - X_i$

$$\therefore X_{i+1} = X_i + \frac{W}{V} k'_{ap} \left( \frac{\frac{(\theta_B - X_i)(1 - X_i)}{X_i} - \frac{X_i}{Ke_{ap}}}{1 + K_A C_{A0}(1 - X_i) + K_B C_{A0}(\theta_B - X_i) + K_C C_{A0} X_i + \frac{Ke_{ap} K_D C_{A0}(1 - X_i)(\theta_B - X_i)}{X_i}} \right) \Delta t$$

## Anexo D. Programa MATLAB™ utilizado para a modelação cinética em reacções com zeólito H-USY

De modelo para modelo utilizou-se a mesma programação para o ajuste das curvas cinéticas, excepto no comando da expressão da equação cinética. A título de exemplo apresenta-se, em seguida, o programa utilizado para o modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de superfície como passo controlador do mecanismo. De referir que o programa é constituído por duas funções: Função objectivo (faz correr os dados experimentais e faz a integração da equação diferencial) e Função erro (minimiza a diferença entre os valores de conversão calculado e experimental).

### Função objectivo:

```
global k1;
global TetaB;
global CA0;
global Ke;
filename = 'Conc.txt';
data = load(filename);
t = data(:,1);
y = data(:,2);
TetaB = 1.855217;
CA0 = 3.828548;
Ke = 72.7508;
start = [0.05 0.4 0.02 0.02 0.01]; %Initial guess%
options = optimset('Display','Iter','MaxIter', 30, 'TolX', 1e-8, 'TolFun', 1e-8);
k1 = fminsearch(@(x) fitfun4(x,t,y),start,options)
nt = length(t);
tmax = t(nt);
y0 = y(1);
y1(1)=y0;
t1(1) = 0;
dt = 1e-3*tmax;
for i=1:1000
    f=k1(1)*CA0*((1-y1(i))*(TetaB-y1(i))-(y1(i)^2/Ke))/((1+k1(2)*CA0*(1-y1(i))+k1(3)*CA0*(TetaB-y1(i))+k1(4)*CA0*y1(i)+k1(5)*CA0*y1(i)^2);
    y1(i+1)=y1(i)+f*dt;
    t1(i+1)=t1(i)+dt;
end;
A = [t1',y1'];
plot(t,y,'ro',t1,y1,'b');
save 'results.txt' A -ASCII;
```

### Função erro:

```
function err = fitfun4(k,t,y)
global TetaB;
global CA0;
global Ke;
z = zeros(length(t),1);
nt = length(t);
tmax = t(nt);
```

```

dt = 1e-007*tmax;
y2 = y(1);
t2=0;
err = 0;
for i=1:length(t)
    while t2<t(i)
        f=k(1)*CA0*((1-y2)*(TetaB-y2)-(y2^2/Ke))/((1+k(2)*CA0*(1-
y2)+k(3)*CA0*(TetaB-y2)+k(4)*CA0*y2+k(5)*CA0*y2^2);
        y2=y2+f*dt;
        t2=t2+dt;
    end;
    z(i) = y2;
    y;
    err = err + (z(i) - y(i))*(z(i) - y(i));
end;

```

## Anexo E. Análise de variância

Nesta secção apresentam-se as análises de variâncias para os modelos estudados, bem como as tabelas com os cálculos de da soma dos quadrados dos resíduos e do erro puro. Esta última é igual de modelo para modelo, pelo que se apresenta apenas uma vez.

### Anexo E.1. Análise de variância do modelo PH

Tabela 6.1 – Análise de variância do modelo Pseudo-homogéneo.

	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Variância ( $\sigma$ )
Resíduos	RSS (0,42151)	$rmn - p$ (68)	$\frac{RSS}{rmn - p}$ (0,00620)
Lack-of-fit	LFSS (0,24093)	$rmn - p - rn(m - 1)$ (12)	$\frac{LFSS}{rmn - p - rn(m - 1)}$ (0,02008)
Erro puro	PESS (0,18058)	$rn(m - 1)$ (56)	$\frac{PESS}{rn(m - 1)}$ (0,00322)
$F_c$	$\frac{\sigma_{LF}^2}{\sigma_{PE}^2}$ (6,22652)	Nível de significância	n.e. (modelo não validado)





**Tabela 6.2 – Determinação da soma do quadrado dos resíduos para o modelo Pseudo-homogêneo.**

$t(min)$	$X_{exp1}$	$(X_{exp1} - X_{calc})^2$	$X_{exp2}$	$(X_{exp2} - X_{calc})^2$	$X_{exp3}$	$(X_{exp3} - X_{calc})^2$	$X_{exp4}$	$(X_{exp4} - X_{calc})^2$	$X_{exp5}$	$(X_{exp5} - X_{calc})^2$	$X_{calc}$
<b>0</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>1</b>	0,00127	2,28E-03	0,04581	1,02E-05	0,00127	2,28E-03	0,00374	2,05E-03	0,00054	2,35E-03	0,01053
<b>4</b>	0,19716	1,24E-02	0,29234	2,56E-04	0,03125	7,68E-02	0,07015	5,67E-02	0,04856	6,75E-02	0,12789
<b>9</b>	0,66169	1,77E-02	0,50764	4,48E-04	0,51646	1,52E-04	0,30744	4,90E-02	0,68681	2,50E-02	0,53601
<b>15</b>	0,80592	1,55E-02	0,65989	4,56E-04	0,80360	1,50E-02	0,80346	1,49E-02	0,86021	3,20E-02	0,78662
<b>30</b>	0,89433	1,73E-03	0,83533	3,04E-04	0,90192	2,42E-03	0,87927	7,03E-04	0,97835	1,58E-02	0,89784
<b>60</b>	0,91706	5,73E-04	0,92865	1,52E-04	0,92394	2,91E-04	0,91688	5,81E-04	0,94492	1,54E-05	0,92629
<b>120</b>	0,93346	7,03E-04	0,94977	1,04E-04	0,93085	8,48E-04	0,93746	5,07E-04	0,95724	7,49E-06	0,94175
<b>180</b>	0,93794	5,18E-04	0,95066	1,01E-04	0,94912	1,34E-04	0,94550	2,31E-04	0,96347	7,63E-06	0,94934
<b>240</b>	0,94974	1,21E-04	0,95070	1,01E-04	0,94760	1,72E-04	0,95080	9,87E-05	0,94685	1,93E-04	0,94914
<b>300</b>	0,95892	3,29E-06	0,95070	1,01E-04	0,95578	2,45E-05	0,95597	2,27E-05	0,97481	1,98E-04	0,95924
<b>360</b>	0,96613	2,91E-05	0,95070	1,01E-04	0,96234	2,58E-06	0,96253	3,20E-06	0,97824	3,06E-04	0,96399
<b>420</b>	0,96995	8,49E-05	0,95070	1,01E-04	0,97414	1,80E-04	0,97133	1,12E-04	0,97945	3,50E-04	0,96911
<b>480</b>	0,97430	1,84E-04	0,95070	1,01E-04	0,96805	5,36E-05	0,97448	1,89E-04	0,97674	2,56E-04	0,96886
<b>SOMA</b>		<b>5,18E-02</b>		<b>2,33E-03</b>		<b>9,83E-02</b>		<b>1,25E-01</b>		<b>1,44E-01</b>	
<b>RSS</b>	<b>0,42151</b>										

**Tabela 6.3 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Pseudo-homogêneo.**

$t(min)$	$X_{exp1}$	$(X_{exp1} - \bar{X})^2$	$X_{exp2}$	$(X_{exp2} - \bar{X})^2$	$X_{exp3}$	$(X_{exp3} - \bar{X})^2$	$X_{exp4}$	$(X_{exp4} - \bar{X})^2$	$X_{exp5}$	$(X_{exp5} - \bar{X})^2$	$\bar{X}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,00127	8,56E-05	0,04581	1,25E-03	0,00127	8,57E-05	0,00374	4,61E-05	0,00054	9,98E-05	0,01053
4	0,19716	4,80E-03	0,29234	2,70E-02	0,03125	9,34E-03	0,07015	3,33E-03	0,04856	6,29E-03	0,12789
9	0,66169	1,58E-02	0,50764	8,05E-04	0,51646	3,82E-04	0,30744	5,22E-02	0,68681	2,27E-02	0,53601
15	0,80592	3,73E-04	0,65989	1,61E-02	0,80360	2,89E-04	0,80346	2,84E-04	0,86021	5,42E-03	0,78662
30	0,89433	1,23E-05	0,83533	3,91E-03	0,90192	1,66E-05	0,87927	3,45E-04	0,97835	6,48E-03	0,89784
60	0,91706	8,52E-05	0,92865	5,55E-06	0,92394	5,52E-06	0,91688	8,85E-05	0,94492	3,47E-04	0,92629
120	0,93346	6,89E-05	0,94977	6,43E-05	0,93085	1,19E-04	0,93746	1,84E-05	0,95724	2,40E-04	0,94175
180	0,93794	1,30E-04	0,95066	1,75E-06	0,94912	4,67E-08	0,94550	1,47E-05	0,96347	2,00E-04	0,94934
240	0,94974	3,67E-07	0,95070	2,44E-06	0,94760	2,36E-06	0,95080	2,75E-06	0,94685	5,25E-06	0,94914
300	0,95892	9,82E-08	0,95070	7,28E-05	0,95578	1,19E-05	0,95597	1,07E-05	0,97481	2,42E-04	0,95924
360	0,96613	4,59E-06	0,95070	1,77E-04	0,96234	2,71E-06	0,96253	2,14E-06	0,97824	2,03E-04	0,96399
420	0,96995	7,01E-07	0,95070	3,39E-04	0,97414	2,52E-05	0,97133	4,91E-06	0,97945	1,07E-04	0,96911
480	0,97430	2,96E-05	0,95070	3,30E-04	0,96805	6,44E-07	0,97448	3,17E-05	0,97674	6,22E-05	0,96886
SOMA		2,14E-02		5,01E-02		1,03E-02		5,64E-02		4,24E-02	
PESS	0,180576101										

## Anexo E.2. Análise de variância do modelo LH-RS

Tabela 6.4 – Análise de variância do modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção em superfície como passo controlador.

	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Variância ( $\sigma$ )
<b>Resíduos</b>	RSS (0,30020)	$rmn - p$ (65)	$\frac{RSS}{rmn - p}$ (0,00462)
<b>Lack-of-fit</b>	LFSS (0,11963)	$rmn - p - rn(m - 1)$ (9)	$\frac{LFSS}{rmn - p - rn(m - 1)}$ (0,01329)
<b>Erro puro</b>	PESS (0,18058)	$rn(m - 1)$ (56)	$\frac{PESS}{rn(m - 1)}$ (0,00322)
$F_c$	$\frac{\sigma_{LF}^2}{\sigma_{PE}^2}$ (4,12208)	Nível de significância	0,042%



**Tabela 6.5 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção em superfície como passo controlador.**

$t(min)$	$X_{exp1}$	$(X_{exp1} - X_{calc})^2$	$X_{exp2}$	$(X_{exp2} - X_{calc})^2$	$X_{exp3}$	$(X_{exp3} - X_{calc})^2$	$X_{exp4}$	$(X_{exp4} - X_{calc})^2$	$X_{exp5}$	$(X_{exp5} - X_{calc})^2$	$X_{calc}$
<b>0</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>1</b>	0,00127	1,14E-03	0,04581	1,17E-04	0,00127	1,14E-03	0,00374	9,76E-04	0,00054	1,19E-03	0,03498
<b>4</b>	0,19716	4,21E-03	0,29234	9,20E-04	0,03125	5,33E-02	0,07015	3,68E-02	0,04856	4,56E-02	0,26201
<b>9</b>	0,66169	1,83E-02	0,50764	3,51E-04	0,51646	9,82E-05	0,30744	4,79E-02	0,68681	2,57E-02	0,52636
<b>15</b>	0,80592	3,88E-03	0,65989	7,01E-03	0,80360	3,59E-03	0,80346	3,58E-03	0,86021	1,36E-02	0,74364
<b>30</b>	0,89433	1,73E-03	0,83533	1,01E-02	0,90192	1,16E-03	0,87927	3,21E-03	0,97835	1,80E-03	0,93596
<b>60</b>	0,91706	1,89E-03	0,92865	1,02E-03	0,92394	1,34E-03	0,91688	1,91E-03	0,94492	2,44E-04	0,96053
<b>120</b>	0,93346	7,44E-04	0,94977	1,20E-04	0,93085	8,93E-04	0,93746	5,42E-04	0,95724	1,22E-05	0,96073
<b>180</b>	0,93794	5,20E-04	0,95066	1,01E-04	0,94912	1,35E-04	0,94550	2,32E-04	0,96347	7,47E-06	0,96073
<b>240</b>	0,94974	1,21E-04	0,95070	1,01E-04	0,94760	1,73E-04	0,95080	9,88E-05	0,94685	1,93E-04	0,96073
<b>300</b>	0,95892	3,29E-06	0,95070	1,01E-04	0,95578	2,45E-05	0,95597	2,27E-05	0,97481	1,98E-04	0,96073
<b>360</b>	0,96613	2,91E-05	0,95070	1,01E-04	0,96234	2,58E-06	0,96253	3,20E-06	0,97824	3,06E-04	0,96073
<b>420</b>	0,96995	8,49E-05	0,95070	1,01E-04	0,97414	1,80E-04	0,97133	1,12E-04	0,97945	3,50E-04	0,96073
<b>480</b>	0,97430	1,84E-04	0,95070	1,01E-04	0,96805	5,36E-05	0,97448	1,89E-04	0,97674	2,56E-04	0,96073
<b>SOMA</b>		<b>0,03284</b>		<b>0,02027</b>		<b>0,06204</b>		<b>0,09561</b>		<b>0,08944</b>	
<b>RSS</b>	<b>0,30020</b>										



### Anexo E.3. Análise de variância do modelo LH-RA

Tabela 6.6 – Análise de variância do modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de adsorção de um reagente como passo controlador.

	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Variância ( $\sigma$ )
<b>Resíduos</b>	RSS (0,36156)	$rmn - p$ (65)	$\frac{RSS}{rmn - p}$ (0,00556)
<b>Lack-of-fit</b>	LFSS (0,18099)	$rmn - p - rn(m - 1)$ (9)	$\frac{LFSS}{rmn - p - rn(m - 1)}$ (0,02011)
<b>Erro puro</b>	PESS (0,18058)	$rn(m - 1)$ (56)	$\frac{PESS}{rn(m - 1)}$ (0,00322)
$F_c$	$\frac{\sigma_{LF}^2}{\sigma_{PE}^2}$ (6,23643)	Nível de significância	n.e. (modelo não validado)





**Tabela 6.7 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de adsorção de um reagente como passo controlador.**

$t(min)$	$X_{exp1}$	$(X_{exp1} - X_{calc})^2$	$X_{exp2}$	$(X_{exp2} - X_{calc})^2$	$X_{exp3}$	$(X_{exp3} - X_{calc})^2$	$X_{exp4}$	$(X_{exp4} - X_{calc})^2$	$X_{exp5}$	$(X_{exp5} - X_{calc})^2$	$X_{calc}$
<b>0</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>1</b>	0,00127	1,70E-03	0,04581	1,06E-05	0,00127	1,70E-03	0,00374	1,51E-03	0,00054	1,77E-03	0,01053
<b>4</b>	0,19716	8,29E-03	0,29234	1,68E-05	0,03125	6,60E-02	0,07015	4,76E-02	0,04856	5,74E-02	0,12789
<b>9</b>	0,66169	1,88E-02	0,50764	2,93E-04	0,51646	6,87E-05	0,30744	4,72E-02	0,68681	2,63E-02	0,53601
<b>15</b>	0,80592	1,14E-02	0,65989	1,55E-03	0,80360	1,09E-02	0,80346	1,09E-02	0,86021	2,59E-02	0,78662
<b>30</b>	0,89433	5,41E-05	0,83533	2,67E-03	0,90192	2,23E-04	0,87927	5,94E-05	0,97835	8,35E-03	0,89784
<b>60</b>	0,91706	1,43E-03	0,92865	6,86E-04	0,92394	9,54E-04	0,91688	1,44E-03	0,94492	9,82E-05	0,92629
<b>120</b>	0,93346	7,42E-04	0,94977	1,19E-04	0,93085	8,91E-04	0,93746	5,40E-04	0,95724	1,20E-05	0,94175
<b>180</b>	0,93794	5,20E-04	0,95066	1,01E-04	0,94912	1,35E-04	0,94550	2,32E-04	0,96347	7,47E-06	0,94934
<b>240</b>	0,94974	1,21E-04	0,95070	1,01E-04	0,94760	1,73E-04	0,95080	9,88E-05	0,94685	1,93E-04	0,94914
<b>300</b>	0,95892	3,29E-06	0,95070	1,01E-04	0,95578	2,45E-05	0,95597	2,27E-05	0,97481	1,98E-04	0,95924
<b>360</b>	0,96613	2,91E-05	0,95070	1,01E-04	0,96234	2,58E-06	0,96253	3,20E-06	0,97824	3,06E-04	0,96399
<b>420</b>	0,96995	8,49E-05	0,95070	1,01E-04	0,97414	1,80E-04	0,97133	1,12E-04	0,97945	3,50E-04	0,96911
<b>480</b>	0,97430	1,84E-04	0,95070	1,01E-04	0,96805	5,36E-05	0,97448	1,89E-04	0,97674	2,56E-04	0,96886
<b>SOMA</b>		<b>4,33E-02</b>		<b>5,95E-03</b>		<b>8,13E-02</b>		<b>1,10E-01</b>		<b>1,21E-01</b>	
<b>PESS</b>	<b>0,36156</b>										



## Anexo E.4. Análise de variância do modelo LH-RD

Tabela 6.8 – Análise de variância do modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de dessorção de um produto como passo controlador.

	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Variância ( $\sigma$ )
Resíduos	RSS (0,34229)	$rmn - p$ (65)	$\frac{RSS}{rmn - p}$ (0,00527)
Lack-of-fit	LFSS (0,16171)	$rmn - p - rn(m - 1)$ (9)	$\frac{LFSS}{rmn - p - rn(m - 1)}$ (0,01797)
Erro puro	PESS (0,18058)	$rn(m - 1)$ (56)	$\frac{PESS}{rn(m - 1)}$ (0,00322)
$F_c$	$\frac{\sigma_{LF}^2}{\sigma_{PE}^2}$ (5,57218)	Nível de significância	0,002%



**Tabela 6.9 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Langmuir-Hinshelwood com a reacção de dessorção de um produto como psso controlador.**

$t(min)$	$X_{exp1}$	$(X_{exp1} - X_{calc})^2$	$X_{exp2}$	$(X_{exp2} - X_{calc})^2$	$X_{exp3}$	$(X_{exp3} - X_{calc})^2$	$X_{exp4}$	$(X_{exp4} - X_{calc})^2$	$X_{exp5}$	$(X_{exp5} - X_{calc})^2$	$X_{calc}$
<b>0</b>	0	1,00E-06	0	1,00E-06	0	1,00E-06	0	1,00E-06	0	1,00E-06	0,001
<b>1</b>	0,00127	1,65E-03	0,04581	1,58E-05	0,00127	1,65E-03	0,00374	1,45E-03	0,00054	1,71E-03	0,01053
<b>4</b>	0,19716	8,05E-03	0,29234	2,97E-05	0,03125	6,54E-02	0,07015	4,70E-02	0,04856	5,68E-02	0,12789
<b>9</b>	0,66169	1,59E-02	0,50764	7,85E-04	0,51646	3,68E-04	0,30744	5,21E-02	0,68681	2,28E-02	0,53601
<b>15</b>	0,80592	6,98E-03	0,65989	3,90E-03	0,80360	6,60E-03	0,80346	6,58E-03	0,86021	1,90E-02	0,78662
<b>30</b>	0,89433	2,23E-04	0,83533	5,46E-03	0,90192	5,39E-05	0,87927	8,99E-04	0,97835	4,77E-03	0,89784
<b>60</b>	0,91706	1,73E-03	0,92865	8,98E-04	0,92394	1,20E-03	0,91688	1,74E-03	0,94492	1,88E-04	0,92629
<b>120</b>	0,93346	7,44E-04	0,94977	1,20E-04	0,93085	8,93E-04	0,93746	5,41E-04	0,95724	1,22E-05	0,94175
<b>180</b>	0,93794	5,20E-04	0,95066	1,01E-04	0,94912	1,35E-04	0,94550	2,32E-04	0,96347	7,47E-06	0,94934
<b>240</b>	0,94974	1,21E-04	0,95070	1,01E-04	0,94760	1,73E-04	0,95080	9,88E-05	0,94685	1,93E-04	0,94914
<b>300</b>	0,95892	3,29E-06	0,95070	1,01E-04	0,95578	2,45E-05	0,95597	2,27E-05	0,97481	1,98E-04	0,95924
<b>360</b>	0,96613	2,91E-05	0,95070	1,01E-04	0,96234	2,58E-06	0,96253	3,20E-06	0,97824	3,06E-04	0,96399
<b>420</b>	0,96995	8,49E-05	0,95070	1,01E-04	0,97414	1,80E-04	0,97133	1,12E-04	0,97945	3,50E-04	0,96911
<b>480</b>	0,97430	1,84E-04	0,95070	1,01E-04	0,96805	5,36E-05	0,97448	1,89E-04	0,97674	2,56E-04	0,96886
<b>SOMA</b>		<b>3,62E-02</b>		<b>1,18E-02</b>		<b>7,67E-02</b>		<b>1,11E-01</b>		<b>1,07E-01</b>	
<b>PESS</b>	<b>0,34229</b>										



## Anexo E.5. Análise de variância do modelo ER-RS

Tabela 6.10 – Análise de variância do modelo Eley-Rideal com a reacção em superfície como passo controlador.

	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Variância ( $\sigma$ )
<b>Resíduos</b>	RSS (0,33895)	$rmn - p$ (65)	$\frac{RSS}{rmn - p}$ (0,00521)
<b>Lack-of-fit</b>	LFSS (0,15837)	$rmn - p - rn(m - 1)$ (9)	$\frac{LFSS}{rmn - p - rn(m - 1)}$ (0,01760)
<b>Erro puro</b>	PESS (0,18058)	$rn(m - 1)$ (56)	$\frac{PESS}{rn(m - 1)}$ (0,00322)
$F_c$	$\frac{\sigma_{LF}^2}{\sigma_{PE}^2}$ (4,45708)	Nível de significância	0,002%





**Tabela 6.11 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Eley-Rideal com a reacção de superfície como passo controlador.**

$t(min)$	$X_{exp1}$	$(X_{exp1} - X_{calc})^2$	$X_{exp2}$	$(X_{exp2} - X_{calc})^2$	$X_{exp3}$	$(X_{exp3} - X_{calc})^2$	$X_{exp4}$	$(X_{exp4} - X_{calc})^2$	$X_{exp5}$	$(X_{exp5} - X_{calc})^2$	$X_{calc}$
<b>0</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>1</b>	0,00127	1,52E-03	0,04581	3,07E-05	0,00127	1,52E-03	0,00374	1,33E-03	0,00054	1,58E-03	0,01053
<b>4</b>	0,19716	7,22E-03	0,29234	1,04E-04	0,03125	6,30E-02	0,07015	4,49E-02	0,04856	5,46E-02	0,12789
<b>9</b>	0,66169	1,77E-02	0,50764	4,43E-04	0,51646	1,50E-04	0,30744	4,90E-02	0,68681	2,50E-02	0,53601
<b>15</b>	0,80592	8,19E-03	0,65989	3,08E-03	0,80360	7,78E-03	0,80346	7,75E-03	0,86021	2,10E-02	0,78662
<b>30</b>	0,89433	1,38E-04	0,83533	5,00E-03	0,90192	1,73E-05	0,87927	7,19E-04	0,97835	5,22E-03	0,89784
<b>60</b>	0,91706	1,71E-03	0,92865	8,83E-04	0,92394	1,18E-03	0,91688	1,72E-03	0,94492	1,81E-04	0,92629
<b>120</b>	0,93346	7,44E-04	0,94977	1,20E-04	0,93085	8,93E-04	0,93746	5,41E-04	0,95724	1,22E-05	0,94175
<b>180</b>	0,93794	5,20E-04	0,95066	1,01E-04	0,94912	1,35E-04	0,94550	2,32E-04	0,96347	7,47E-06	0,94934
<b>240</b>	0,94974	1,21E-04	0,95070	1,01E-04	0,94760	1,73E-04	0,95080	9,88E-05	0,94685	1,93E-04	0,94914
<b>300</b>	0,95892	3,29E-06	0,95070	1,01E-04	0,95578	2,45E-05	0,95597	2,27E-05	0,97481	1,98E-04	0,95924
<b>360</b>	0,96613	2,91E-05	0,95070	1,01E-04	0,96234	2,58E-06	0,96253	3,20E-06	0,97824	3,06E-04	0,96399
<b>420</b>	0,96995	8,49E-05	0,95070	1,01E-04	0,97414	1,80E-04	0,97133	1,12E-04	0,97945	3,50E-04	0,96911
<b>480</b>	0,97430	1,84E-04	0,95070	1,01E-04	0,96805	5,36E-05	0,97448	1,89E-04	0,97674	2,56E-04	0,96886
<b>SOMA</b>		<b>3,82E-02</b>		<b>1,03E-02</b>		<b>7,51E-02</b>		<b>1,07E-01</b>		<b>1,09E-01</b>	
<b>PESS</b>	<b>0,33895</b>										



## Anexo E.6. Análise de variância do modelo ER-RA

Tabela 6.12 – Análise de variância do modelo Eley-Rideal com a reacção de adsorção de um reagente como passo controlador.

	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Variância ( $\sigma$ )
<b>Resíduos</b>	RSS (0,36156)	$rmn - p$ (65)	$\frac{RSS}{rmn - p}$ (0,00556)
<b>Lack-of-fit</b>	LFSS (0,18099)	$rmn - p - rn(m - 1)$ (9)	$\frac{LFSS}{rmn - p - rn(m - 1)}$ (0,02011)
<b>Erro puro</b>	PESS (0,18058)	$rn(m - 1)$ (56)	$\frac{PESS}{rn(m - 1)}$ (0,00322)
$F_c$	$\frac{\sigma_{LF}^2}{\sigma_{PE}^2}$ (6,23643)	Nível de significância	n.e. (modelo não validado)



**Tabela 6.13 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Eley-Rideal com a reacção de adsorção de um reagente como passo controlador.**

$t(min)$	$X_{exp1}$	$(X_{exp1} - X_{calc})^2$	$X_{exp2}$	$(X_{exp2} - X_{calc})^2$	$X_{exp3}$	$(X_{exp3} - X_{calc})^2$	$X_{exp4}$	$(X_{exp4} - X_{calc})^2$	$X_{exp5}$	$(X_{exp5} - X_{calc})^2$	$X_{calc}$
<b>0</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>1</b>	0,00127	1,70E-03	0,04581	1,06E-05	0,00127	1,70E-03	0,00374	1,51E-03	0,00054	1,77E-03	0,01053
<b>4</b>	0,19716	8,29E-03	0,29234	1,68E-05	0,03125	6,60E-02	0,07015	4,76E-02	0,04856	5,74E-02	0,12789
<b>9</b>	0,66169	1,88E-02	0,50764	2,93E-04	0,51646	6,87E-05	0,30744	4,72E-02	0,68681	2,63E-02	0,53601
<b>15</b>	0,80592	1,14E-02	0,65989	1,55E-03	0,80360	1,09E-02	0,80346	1,09E-02	0,86021	2,59E-02	0,78662
<b>30</b>	0,89433	5,41E-05	0,83533	2,67E-03	0,90192	2,23E-04	0,87927	5,94E-05	0,97835	8,35E-03	0,89784
<b>60</b>	0,91706	1,43E-03	0,92865	6,86E-04	0,92394	9,54E-04	0,91688	1,44E-03	0,94492	9,82E-05	0,92629
<b>120</b>	0,93346	7,42E-04	0,94977	1,19E-04	0,93085	8,91E-04	0,93746	5,40E-04	0,95724	1,20E-05	0,94175
<b>180</b>	0,93794	5,20E-04	0,95066	1,01E-04	0,94912	1,35E-04	0,94550	2,32E-04	0,96347	7,47E-06	0,94934
<b>240</b>	0,94974	1,21E-04	0,95070	1,01E-04	0,94760	1,73E-04	0,95080	9,88E-05	0,94685	1,93E-04	0,94914
<b>300</b>	0,95892	3,29E-06	0,95070	1,01E-04	0,95578	2,45E-05	0,95597	2,27E-05	0,97481	1,98E-04	0,95924
<b>360</b>	0,96613	2,91E-05	0,95070	1,01E-04	0,96234	2,58E-06	0,96253	3,20E-06	0,97824	3,06E-04	0,96399
<b>420</b>	0,96995	8,49E-05	0,95070	1,01E-04	0,97414	1,80E-04	0,97133	1,12E-04	0,97945	3,50E-04	0,96911
<b>480</b>	0,97430	1,84E-04	0,95070	1,01E-04	0,96805	5,36E-05	0,97448	1,89E-04	0,97674	2,56E-04	0,96886
<b>SOMA</b>		<b>4,33E-02</b>		<b>5,95E-03</b>		<b>8,13E-02</b>		<b>1,10E-01</b>		<b>1,21E-01</b>	
<b>PESS</b>	<b>0,36156</b>										



## Anexo E.7. Análise de variância do modelo ER-RD

Tabela 6.14 – Análise de variância do modelo Eley-Rideal com a reacção de dessorção de um produto como passo controlador.

	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Variância ( $\sigma$ )
Resíduos	RSS (0,34229)	$rmn - p$ (65)	$\frac{RSS}{rmn - p}$ (0,00527)
Lack-of-fit	LFSS (0,16171)	$rmn - p - rn(m - 1)$ (9)	$\frac{LFSS}{rmn - p - rn(m - 1)}$ (0,01797)
Erro puro	PESS (0,18058)	$rn(m - 1)$ (56)	$\frac{PESS}{rn(m - 1)}$ (0,00322)
$F_c$	$\frac{\sigma_{LF}^2}{\sigma_{PE}^2}$ (5,57218)	Nível de significância	0,002%





**Tabela 6.15 – Determinação da soma do quadrado do erro puro para o modelo Eley-Rideal com a reacção de dessorção de um produto como passo controlador.**

$t(min)$	$X_{exp1}$	$(X_{exp1} - X_{calc})^2$	$X_{exp2}$	$(X_{exp2} - X_{calc})^2$	$X_{exp3}$	$(X_{exp3} - X_{calc})^2$	$X_{exp4}$	$(X_{exp4} - X_{calc})^2$	$X_{exp5}$	$(X_{exp5} - X_{calc})^2$	$X_{calc}$
<b>0</b>	0	1,00E-06	0	1,00E-06	0	1,00E-06	0	1,00E-06	0	1,00E-06	0,001
<b>1</b>	0,00127	1,65E-03	0,04581	1,58E-05	0,00127	1,65E-03	0,00374	1,45E-03	0,00054	1,71E-03	0,01053
<b>4</b>	0,19716	8,05E-03	0,29234	2,97E-05	0,03125	6,54E-02	0,07015	4,70E-02	0,04856	5,68E-02	0,12789
<b>9</b>	0,66169	1,59E-02	0,50764	7,85E-04	0,51646	3,68E-04	0,30744	5,21E-02	0,68681	2,28E-02	0,53601
<b>15</b>	0,80592	6,98E-03	0,65989	3,90E-03	0,80360	6,60E-03	0,80346	6,58E-03	0,86021	1,90E-02	0,78662
<b>30</b>	0,89433	2,23E-04	0,83533	5,46E-03	0,90192	5,39E-05	0,87927	8,99E-04	0,97835	4,77E-03	0,89784
<b>60</b>	0,91706	1,73E-03	0,92865	8,98E-04	0,92394	1,20E-03	0,91688	1,74E-03	0,94492	1,88E-04	0,92629
<b>120</b>	0,93346	7,44E-04	0,94977	1,20E-04	0,93085	8,93E-04	0,93746	5,41E-04	0,95724	1,22E-05	0,94175
<b>180</b>	0,93794	5,20E-04	0,95066	1,01E-04	0,94912	1,35E-04	0,94550	2,32E-04	0,96347	7,47E-06	0,94934
<b>240</b>	0,94974	1,21E-04	0,95070	1,01E-04	0,94760	1,73E-04	0,95080	9,88E-05	0,94685	1,93E-04	0,94914
<b>300</b>	0,95892	3,29E-06	0,95070	1,01E-04	0,95578	2,45E-05	0,95597	2,27E-05	0,97481	1,98E-04	0,95924
<b>360</b>	0,96613	2,91E-05	0,95070	1,01E-04	0,96234	2,58E-06	0,96253	3,20E-06	0,97824	3,06E-04	0,96399
<b>420</b>	0,96995	8,49E-05	0,95070	1,01E-04	0,97414	1,80E-04	0,97133	1,12E-04	0,97945	3,50E-04	0,96911
<b>480</b>	0,97430	1,84E-04	0,95070	1,01E-04	0,96805	5,36E-05	0,97448	1,89E-04	0,97674	2,56E-04	0,96886
<b>SOMA</b>		<b>3,62E-02</b>		<b>1,18E-02</b>		<b>7,67E-02</b>		<b>1,11E-01</b>		<b>1,07E-01</b>	
<b>PESS</b>	<b>0,34229</b>										



## Anexo F. Curvas cinéticas

### Anexo F.1. Reacções em *batch* com zeólito H-USY

#### *Efeito da temperatura*

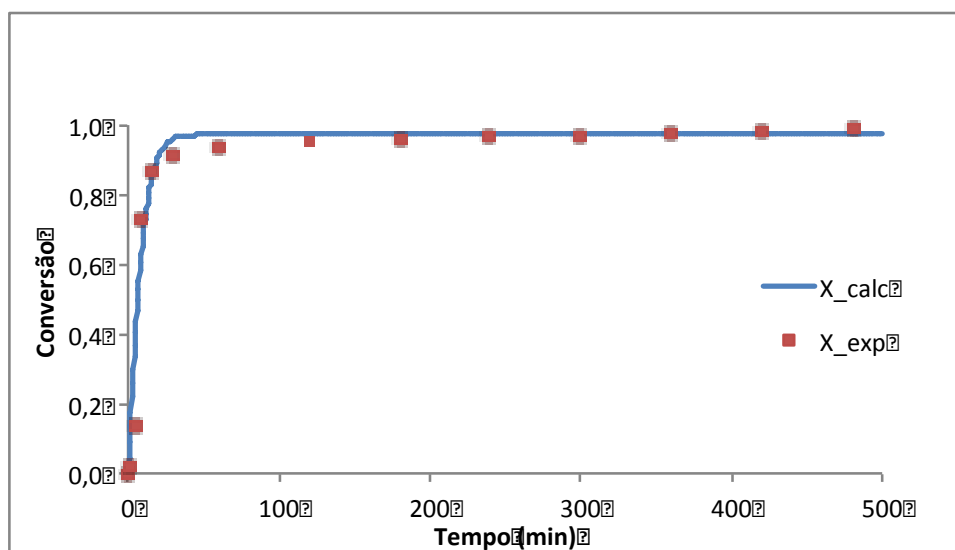


Figura 6.4 – Variação da conversão experimental e calculada com o tempo para a reacção a 110 °C.

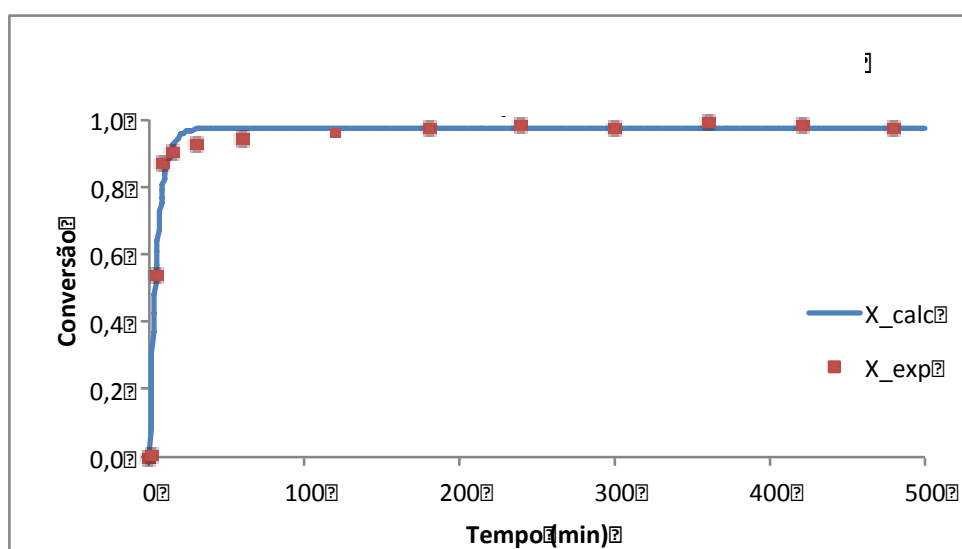


Figura 6.5 – Variação da conversão experimental e calculada com o tempo para a reacção a 120 °C.

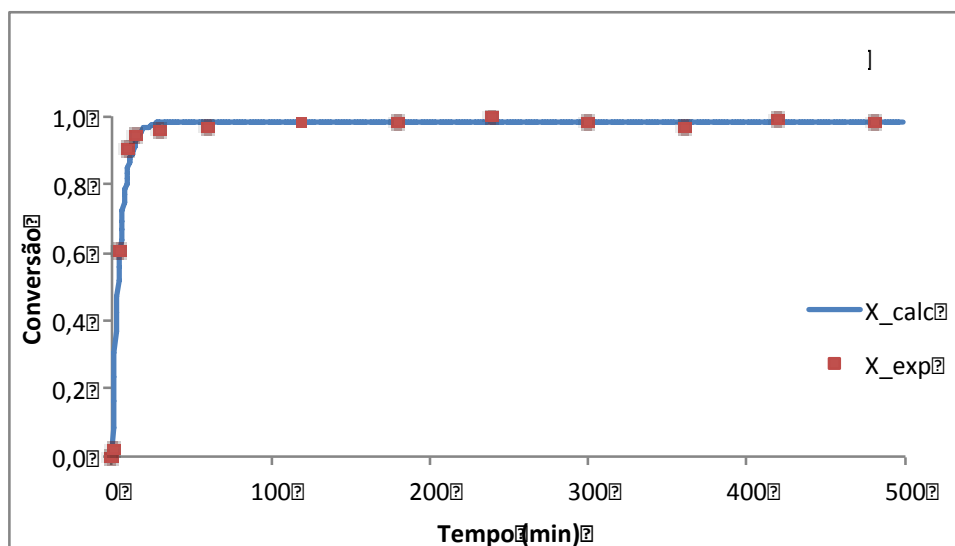


Figura 6.6 – Variação da conversão experimental e calculada com o tempo para a reacção a 130 °C.

### *Efeito da desactivação do zeólito H-USY*

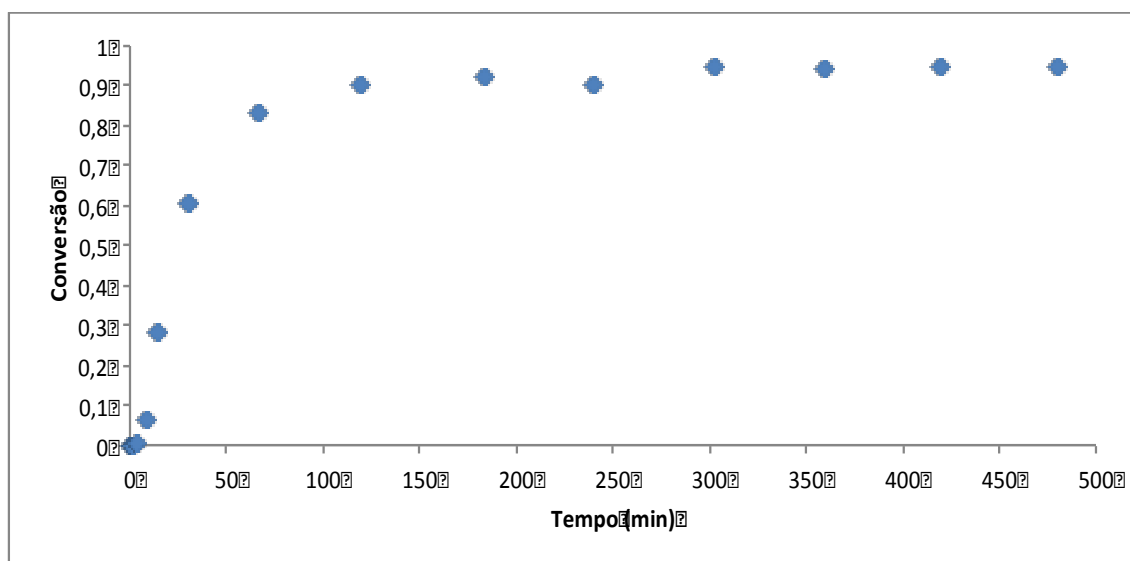
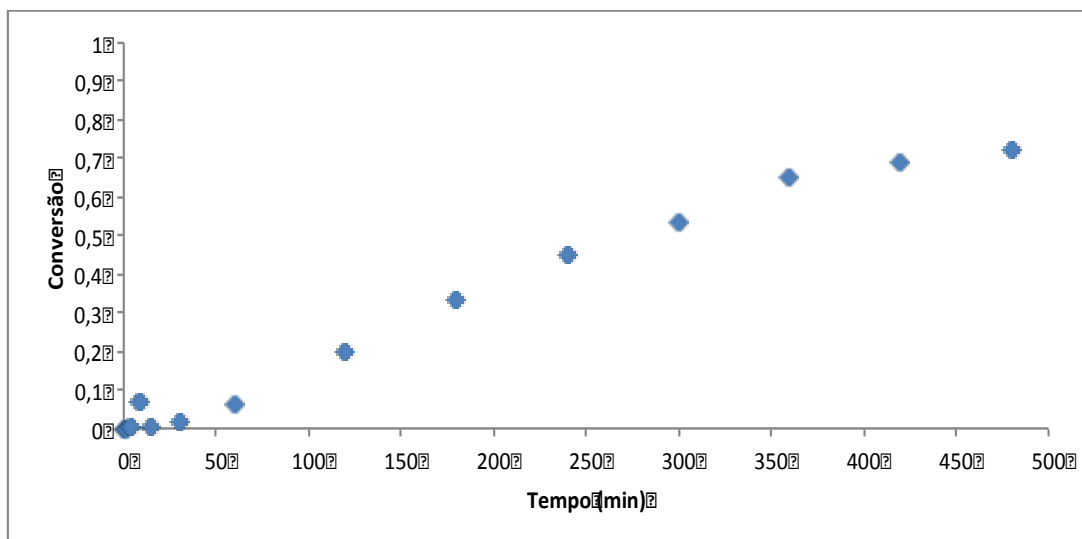
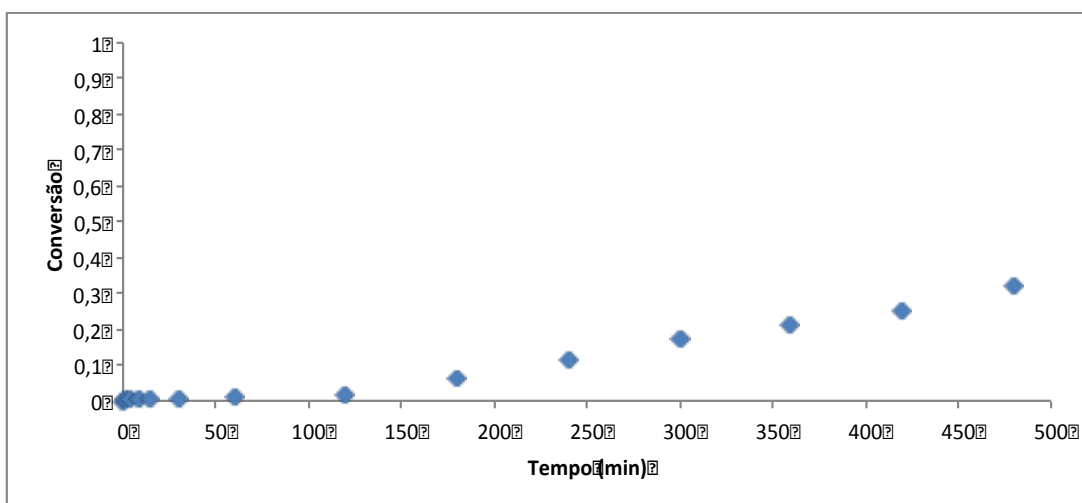


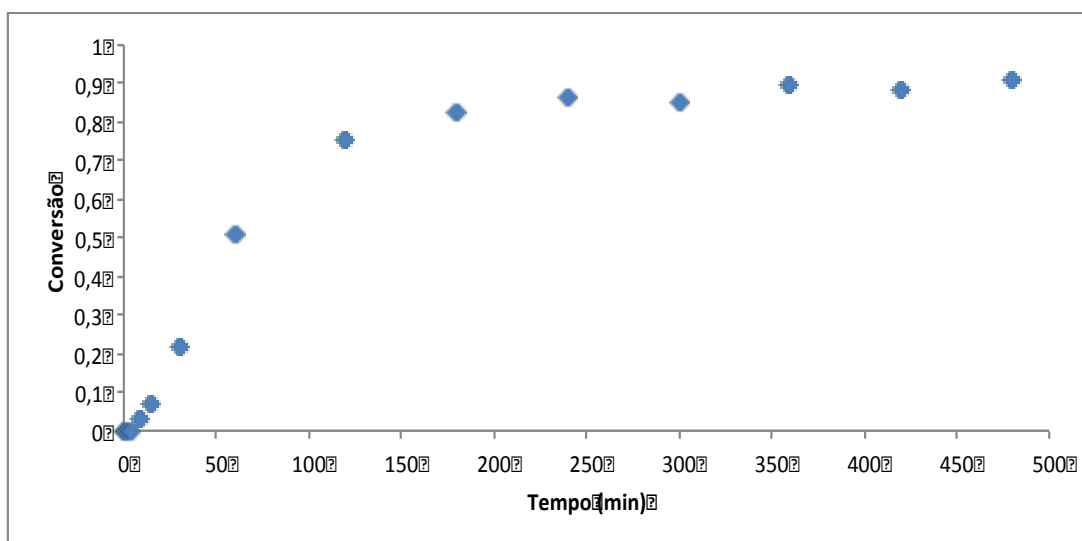
Figura 6.7 – Variação da conversão experimental com tempo. Reacção inicial.



**Figura 6.8– Variação da conversão experimental com tempo. Primeira reutilização.**



**Figura 6.9– Variação da conversão experimental com tempo. Segunda reutilização.**



**Figura 6.10 – Variação da conversão experimental com tempo. Terceira reutilização.**

## Anexo F.2. Reacções em *batch* com membranas catalíticas

### *Efeito da carga de catalisador*

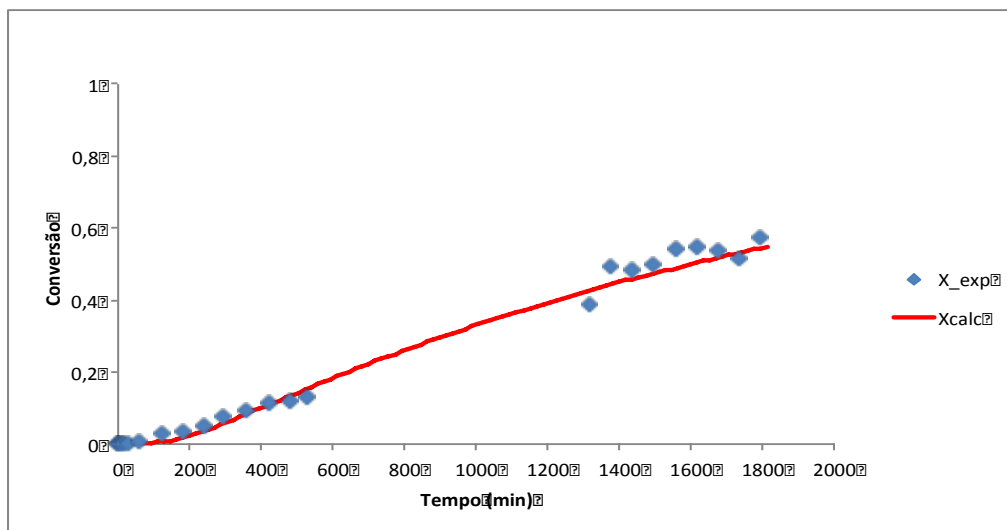


Figura 6.11 – Variação da conversão experimental com tempo (PVAC5GU2).

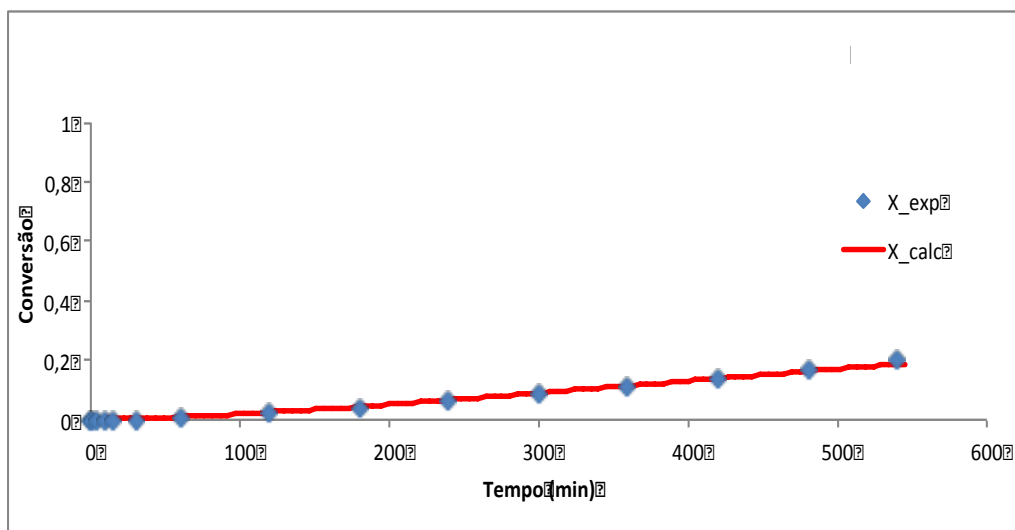


Figura 6.12 – Variação da conversão experimental com tempo (PVAC10GU2).

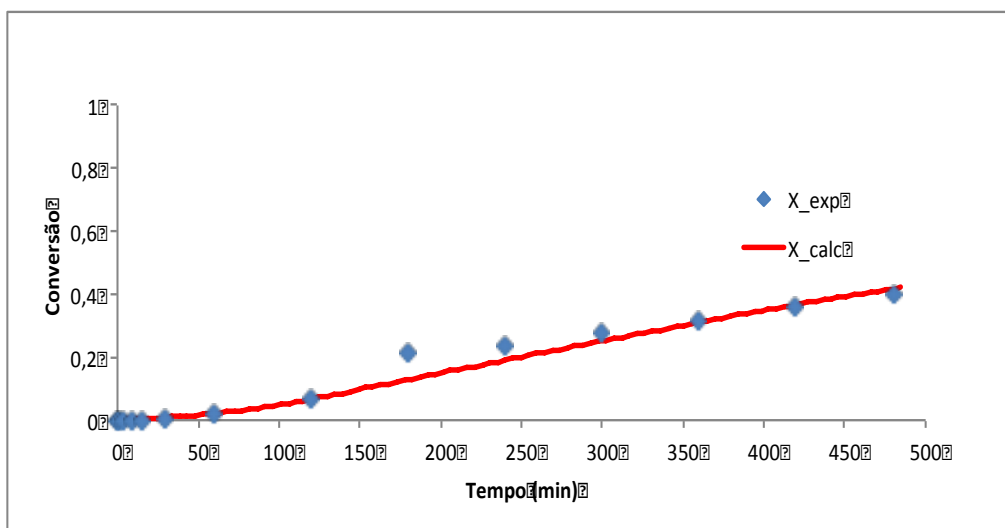


Figura 6.13 – Variação da conversão experimental com tempo (PVAC15GU2).

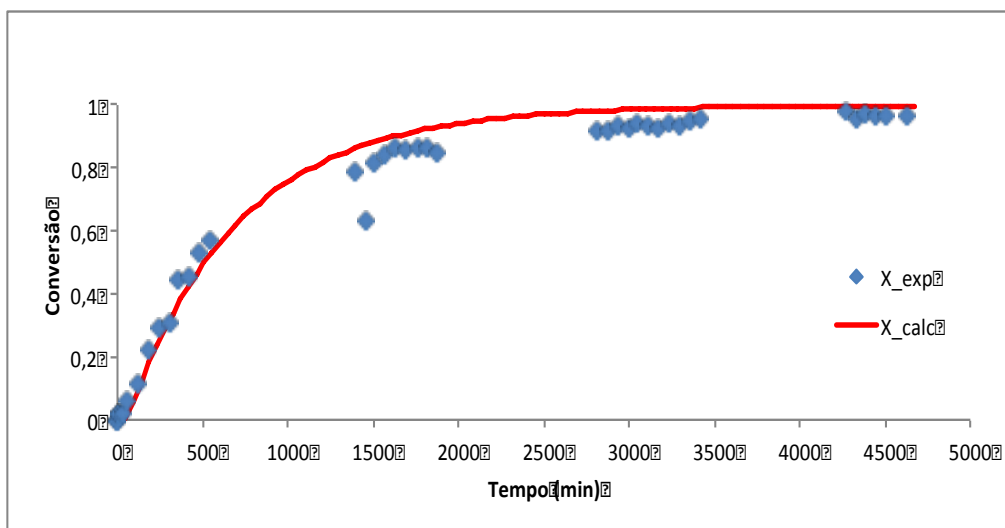


Figura 6.14 – Variação da conversão experimental com tempo (PVAC20GU2).

### Efeito do grau de reticulação

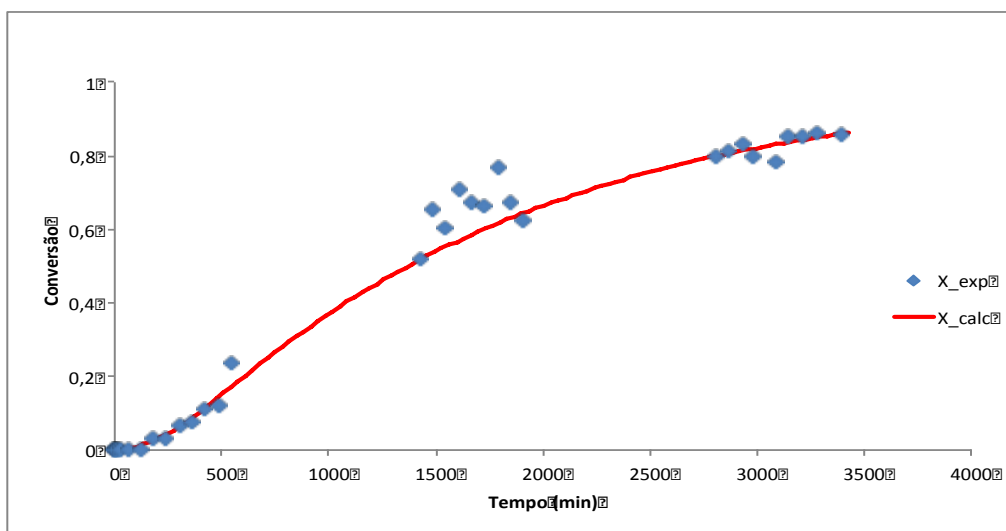


Figura 6.15 – Variação da conversão experimental e calculada com tempo (PVAC10GU6).

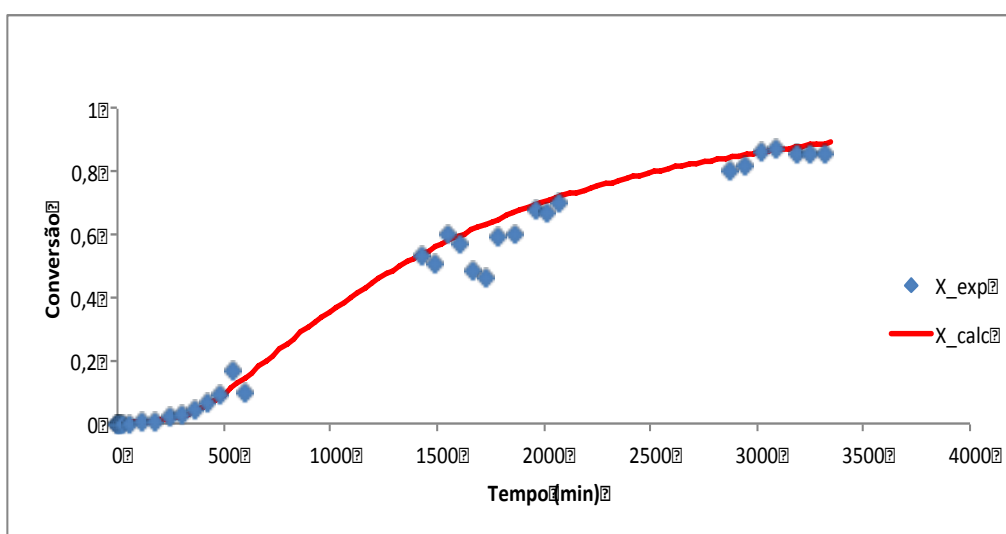


Figura 6.16 – Variação da conversão experimental e calculada com tempo (PVAC10GU8).



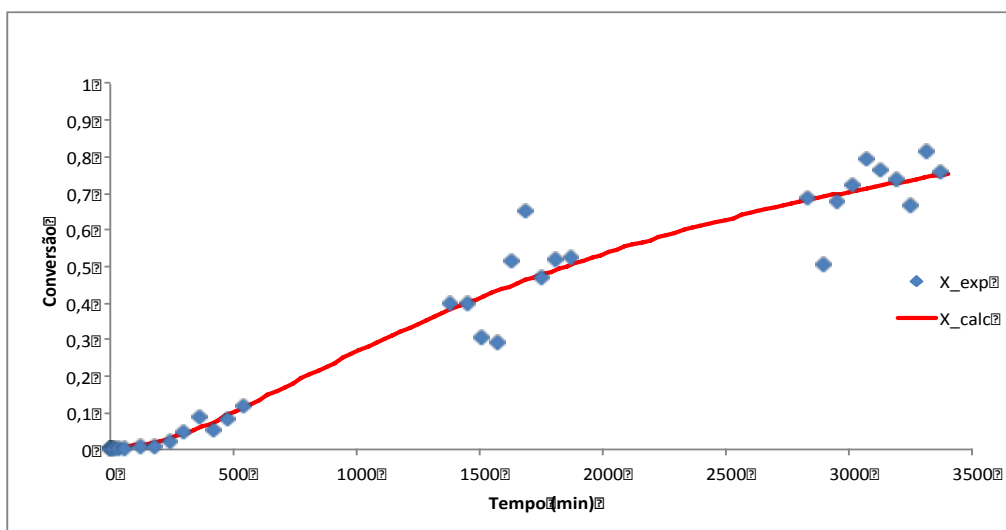


Figura 6.17 – Variação da conversão experimental e calculada com tempo (PVAC10GU10).

### *Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico*

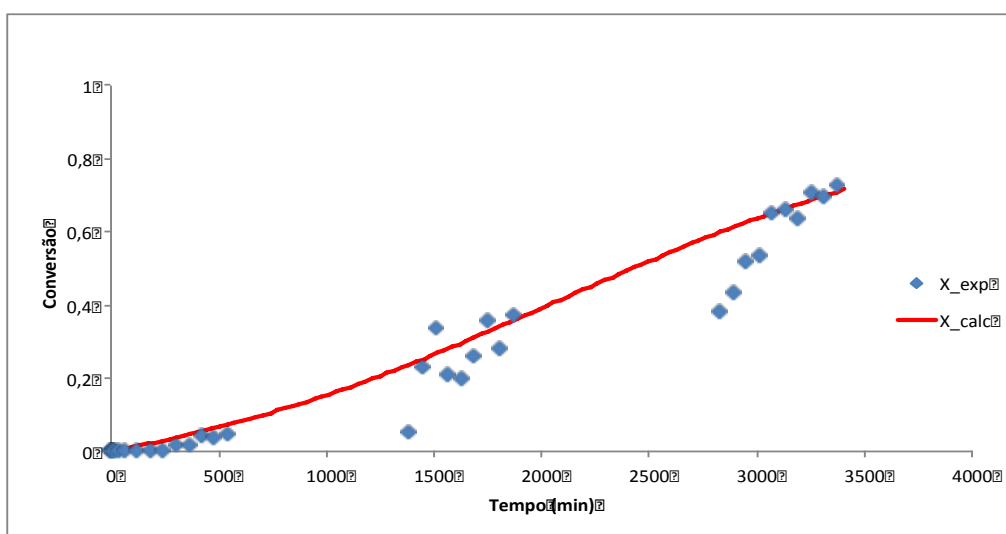


Figura 6.18 – Variação da conversão experimental e calculada com tempo (PVAC10GU2ACT10).

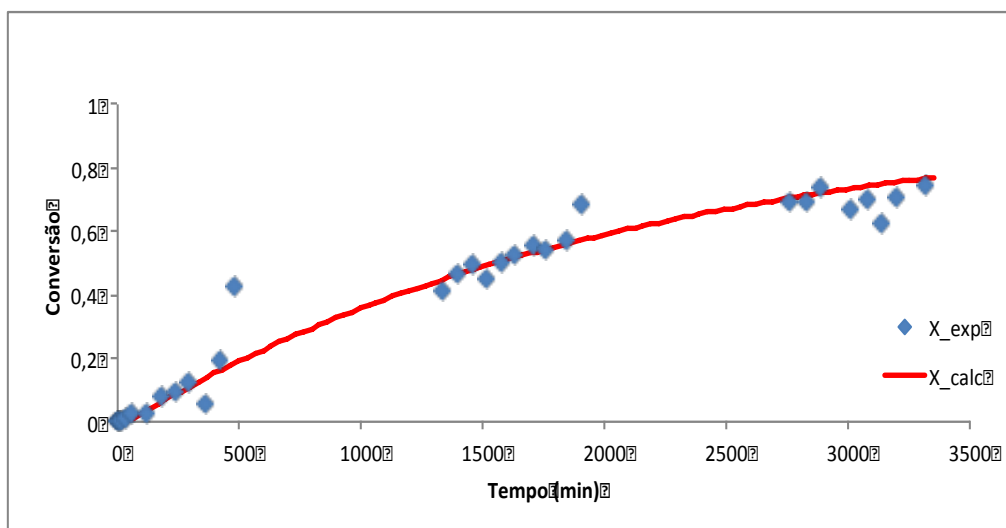


Figura 6.19 – Variação da conversão experimental e calculada com tempo (PVAC10GU2ACT20).

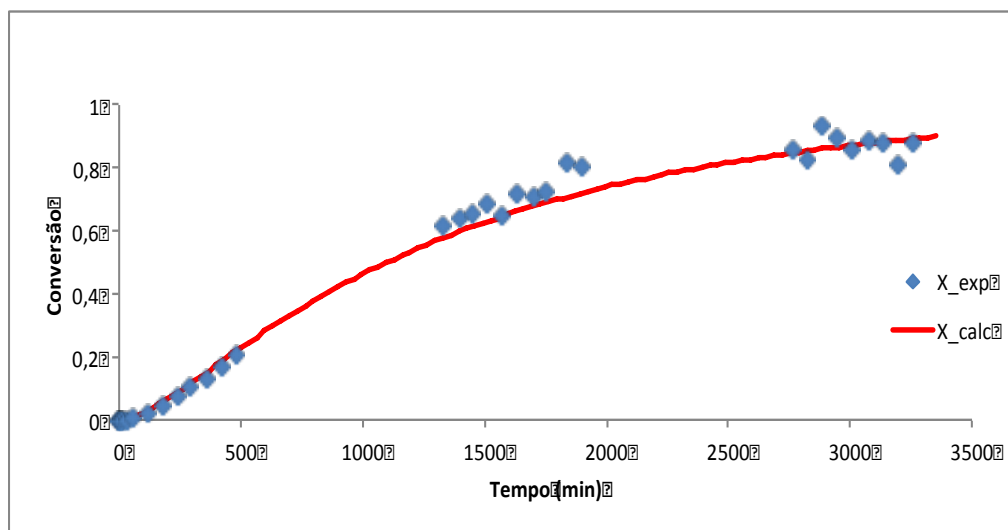


Figura 6.20 – Variação da conversão experimental e calculada com tempo (PVAC10GU2ACT30).

## Anexo G. Cálculos auxiliares

### Anexo G.1. Determinação da densidade das membranas catalíticas

Tabela 6.16 - Determinação da densidade das membranas catalíticas para um diâmetro de 8,6 cm.

Código da membrana	Massa (g)	Espessura (mm)	Meia espessura (dm)	Volume da membrana (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
PVAC5GU2	1,589	0,237	0,001185	1,376687	1,154
PVAC10GU2	1,66	0,238	0,00119	1,382496	1,201
PVAC15GU2	1,643	0,238	0,00119	1,382496	1,188
PVAC20GU2	1,66	0,262	0,00131	1,521907	1,091
PVAC10GU4	1,622	0,246	0,00123	1,428966	1,135
PVAC10GU6	1,731	0,263	0,001315	1,527716	1,133
PVAC10GU8	1,683	0,247	0,001235	1,434775	1,173
PVAC10GU10	1,725	0,254	0,00127	1,475436	1,169
PVAC10GU2ACT10	1,669	0,284	0,00142	1,649701	1,012
PVAC10GU2ACT20	1,67	0,25	0,00125	1,452201	1,150
PVAC10GU2ACT30	1,683	0,249	0,001245	1,446392	1,164

## Anexo G.2. Determinação da massa de zeólito nas membranas em cada reacção

Tabela 6.17 – Cálculo da massa de zeólito usada em cada reacção.

Código da membrana	Massa inicial da membrana (g)	Massa inicial de zeólito (g)	Massa de membrana usada na reacção (g)	Massa de zeólito usada na reacção (g)
PVAC5GU2	1,589	0,08	0,527	0,0265
PVAC10GU2	1,66	0,16	0,713	0,0687
PVAC15GU2	1,643	0,24	0,733	0,1071
PVAC20GU2	1,66	0,32	0,523	0,0967
PVAC10GU4	1,622	0,16	0,781	0,0722
PVAC10GU6	1,731	0,16	0,879	0,0812
PVAC10GU8	1,683	0,16	0,844	0,0803
PVAC10GU10	1,725	0,16	0,793	0,0736
PVAC10GU2ACT10	1,669	0,16	0,736	0,0803
PVAC10GU2ACT20	1,67	0,16	0,751	0,0720
PVAC10GU2ACT30	1,683	0,16	0,738	0,0702

### Anexo G.3. Determinação das constantes de sorção dos reagentes

Tabela 6.18 – Cálculo da constante de sorção do fenilacetaldéido para uma base de cálculo de 1000, isto é, para uma concentração de fenilacetaldéido na fase líquida de 8,61 (M).

Código da membrana	Fracção de inchamento	Massa de membrana (g)	Massa de membrana após inchamento (g)	Volume de membrana após inchamento (cm <sup>3</sup> )	Massa de fenilacetaldéido na membrana (g)	Moles de fenilacetaldéido na membrana (mol)	Concentração de fenilacetaldéido na membrana (M)	K <sub>sorpA</sub>
PVAC5GU2	0,11	1,589	1,7638	1,5281	0,17479	0,0014	0,9520	0,1105
PVAC10GU2	0,23	1,66	2,0418	1,7005	0,3818	0,0032	1,8687	0,2169
PVAC15GU2	0,29	1,643	2,1195	1,7834	0,47647	0,0040	2,2236	0,2581
PVAC20GU2	0,31	1,66	2,1746	1,9937	0,5146	0,0043	2,1483	0,2494
PVAC10GU4	0,25	1,622	2,0275	1,7862	0,4055	0,0034	1,8894	0,2193
PVAC10GU6	0,18	1,731	2,0426	1,8027	0,31158	0,0026	1,4385	0,1670
PVAC10GU8	0,15	1,683	1,9355	1,6500	0,25245	0,0021	1,2734	0,1478
PVAC10GU10	0,18	1,725	2,0355	1,7410	0,3105	0,0026	1,4843	0,1723
PVAC10GU2ACT10	0,2	1,669	2,0028	1,9796	0,3338	0,0028	1,4034	0,1629
PVAC10GU2ACT20	0,16	1,67	1,9372	1,6846	0,2672	0,0022	1,3202	0,1533
PVAC10GU2ACT30	0,2	1,683	2,0196	1,7357	0,3366	0,0028	1,6141	0,1874

**Tabela 6.19 – Cálculo da constante de sorção do fenilacetaldéido para uma base de cálculo de 1000, isto é, para uma concentração de fenilacetaldéido na fase líquida de 13,57 (M).**

<b>Código da membrana</b>	<b>Fracção de inchamento</b>	<b>Massa de membrana (g)</b>	<b>Massa de membrana após inchamento (g)</b>	<b>Volume de membrana após inchamento (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Massa de glicerol na membrana (g)</b>	<b>Moles de glicerol na membrana</b>	<b>Concentração de glicerol na membrana</b>	<b>K<sub>sorpB</sub></b>
<b>PVAC5GU2</b>	0,25	1,589	1,9863	1,7209	0,3973	0,0043	2,5067	0,1847
<b>PVAC10GU2</b>	0,45	1,66	2,4070	2,0046	0,7470	0,0081	4,0465	0,2981
<b>PVAC15GU2</b>	0,55	1,643	2,5467	2,1429	0,9037	0,0098	4,5792	0,3374
<b>PVAC20GU2</b>	0,83	1,66	3,0378	2,7851	1,3778	0,0150	5,3720	0,3958
<b>PVAC10GU4</b>	0,15	1,622	1,8653	1,6433	0,2433	0,0026	1,6077	0,1184
<b>PVAC10GU6</b>	0,15	1,731	1,9907	1,7569	0,2597	0,0028	1,6049	0,1182
<b>PVAC10GU8</b>	0,43	1,683	2,4067	2,0517	0,7237	0,0079	3,8302	0,2822
<b>PVAC10GU10</b>	0,31	1,725	2,2598	1,9328	0,5348	0,0058	3,0043	0,2213
<b>PVAC10GU2ACT10</b>	1,15	1,669	3,5884	3,5469	1,9194	0,0208	5,8762	0,4329
<b>PVAC10GU2ACT20</b>	0,91	1,67	3,1897	2,7737	1,5197	0,0165	5,9496	0,4383
<b>PVAC10GU2ACT30</b>	1,04	1,683	3,4333	2,9506	1,7503	0,0190	6,4415	0,4746

## Anexo H. Perfis de concentração de fenilacetaldéido na membrana

### *Efeito da carga de catalisador*

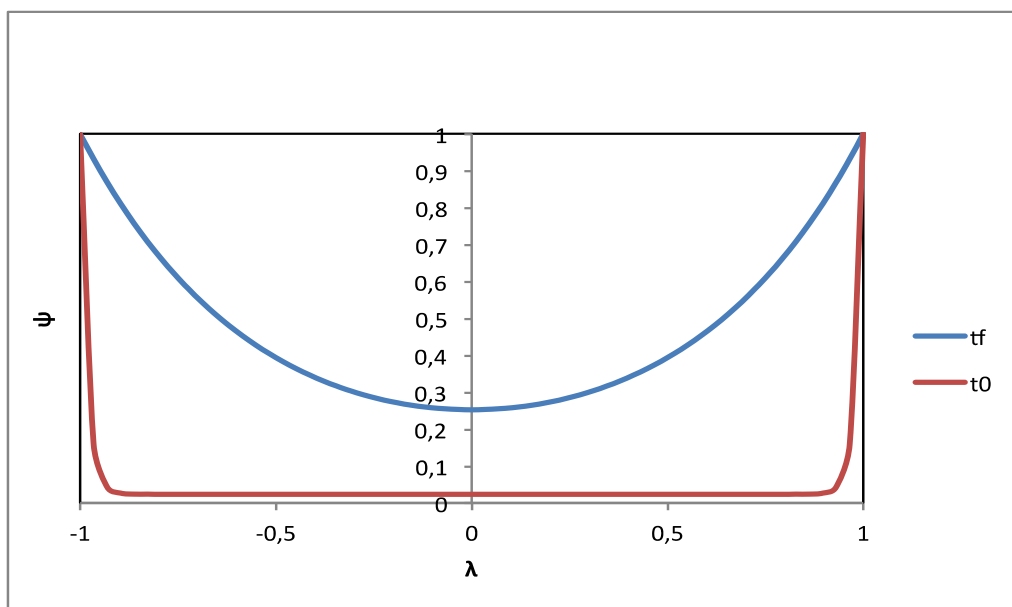


Figura 6.21 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC5GU2, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção.

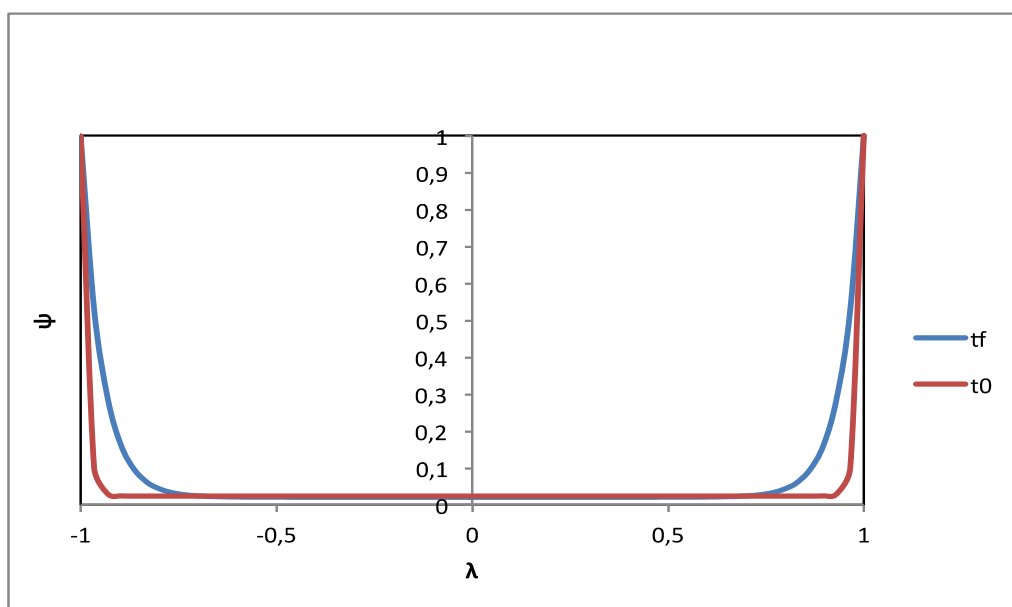


Figura 6.22 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU2, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção.

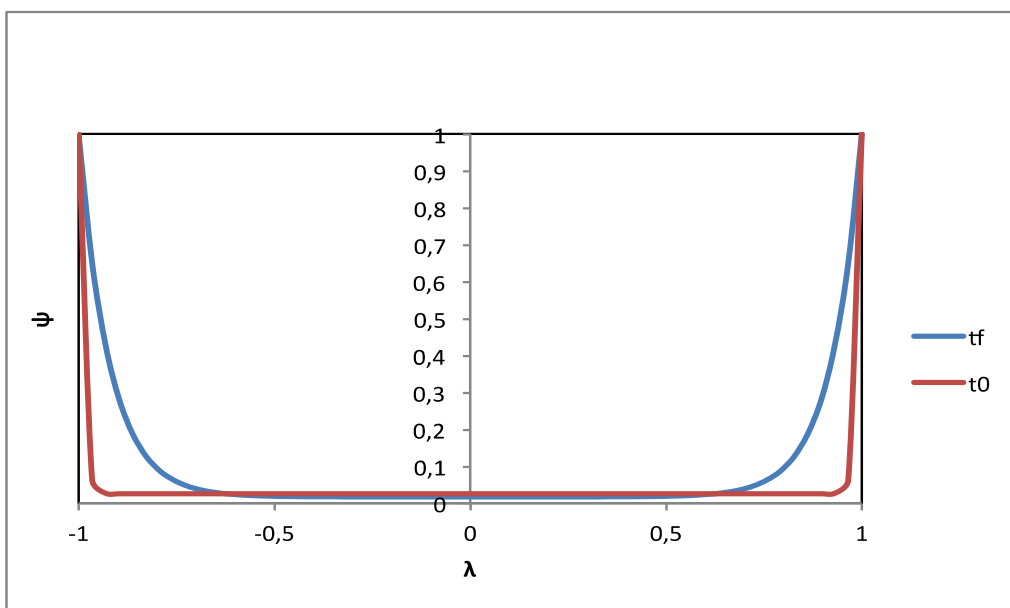


Figura 6.23 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC15GU2, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção.

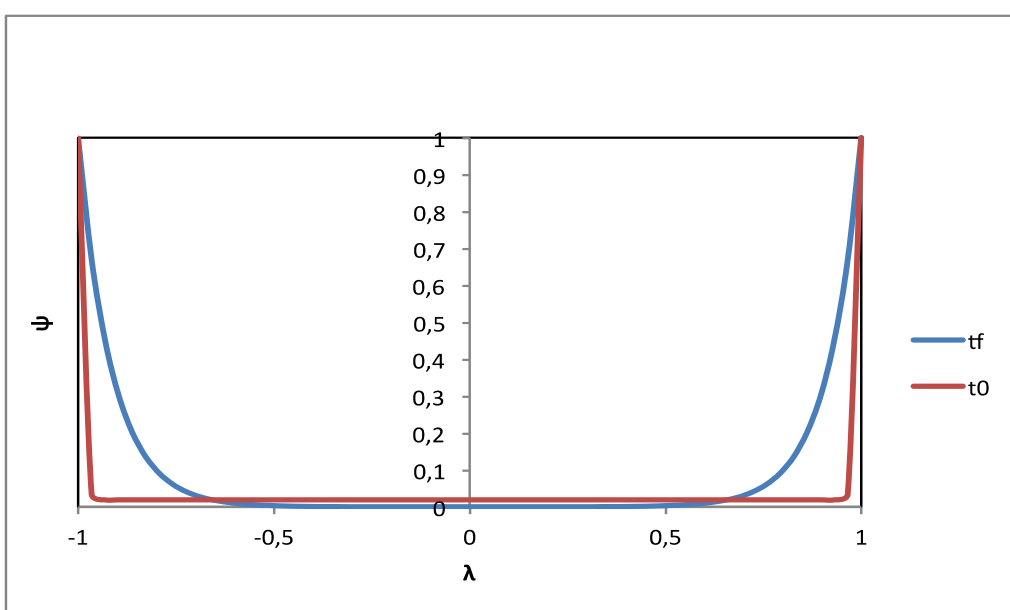


Figura 6.24 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC20GU2, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção.



### Efeito do grau de reticulação

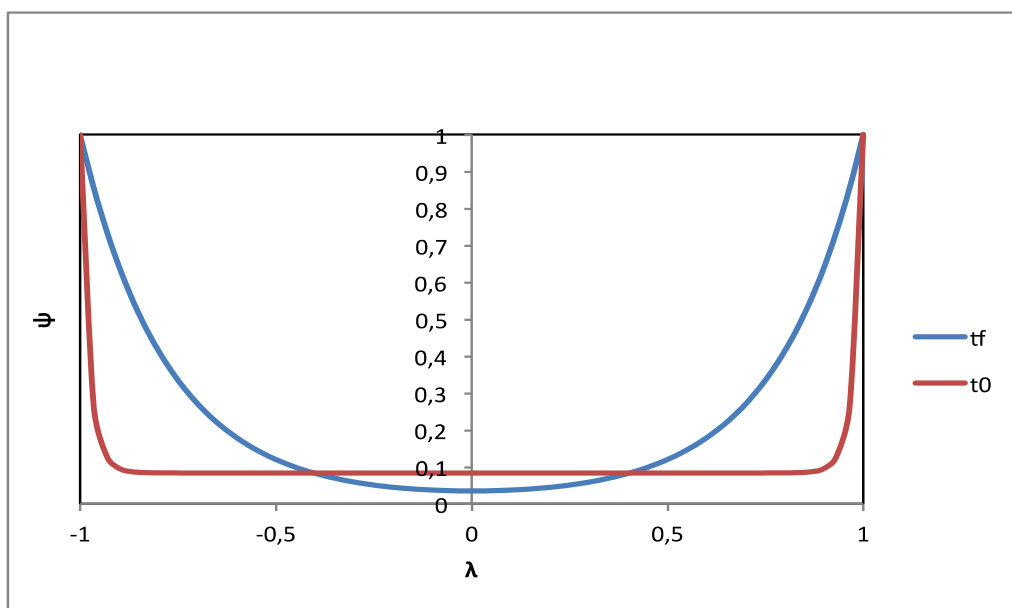


Figura 6.25 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU6, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção.

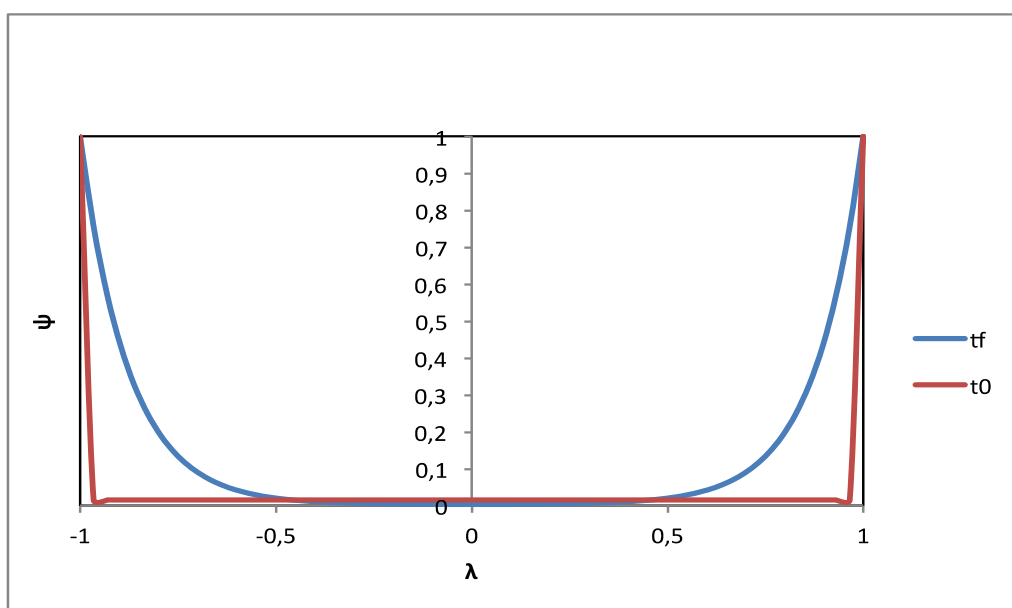


Figura 6.26 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU8, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção.

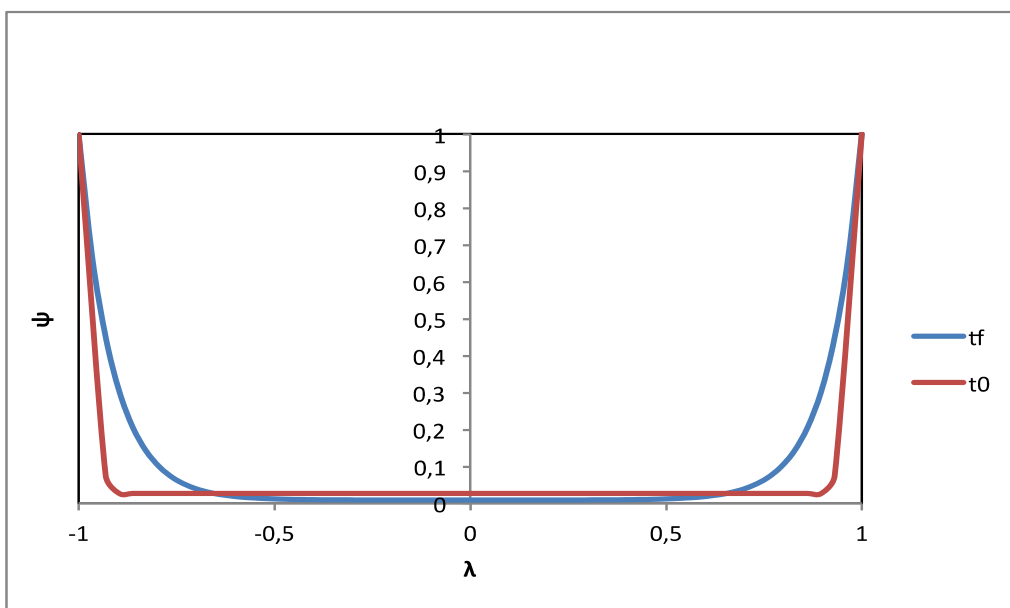


Figura 6.27 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU10, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção.

### *Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico*

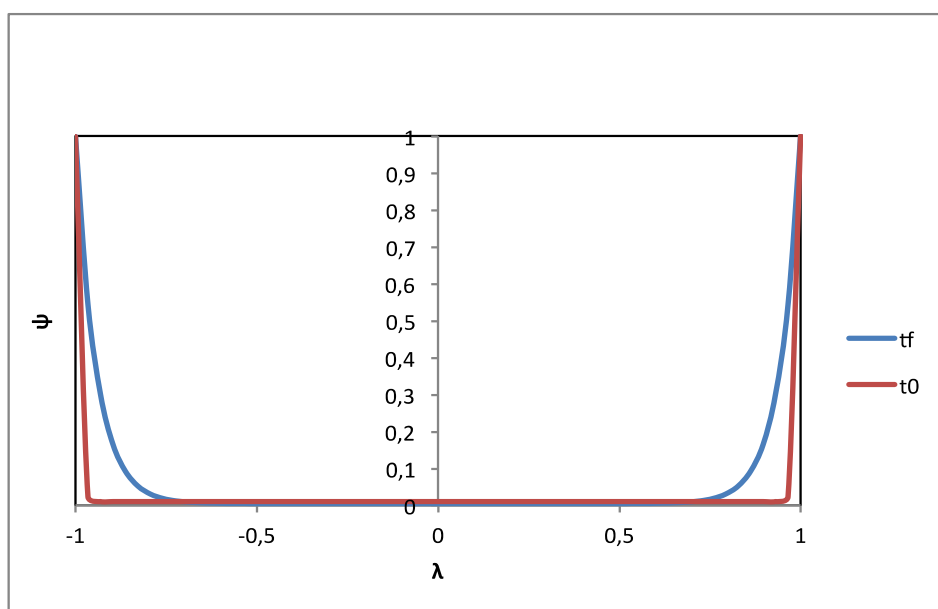


Figura 6.28 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU2ACT10, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção.

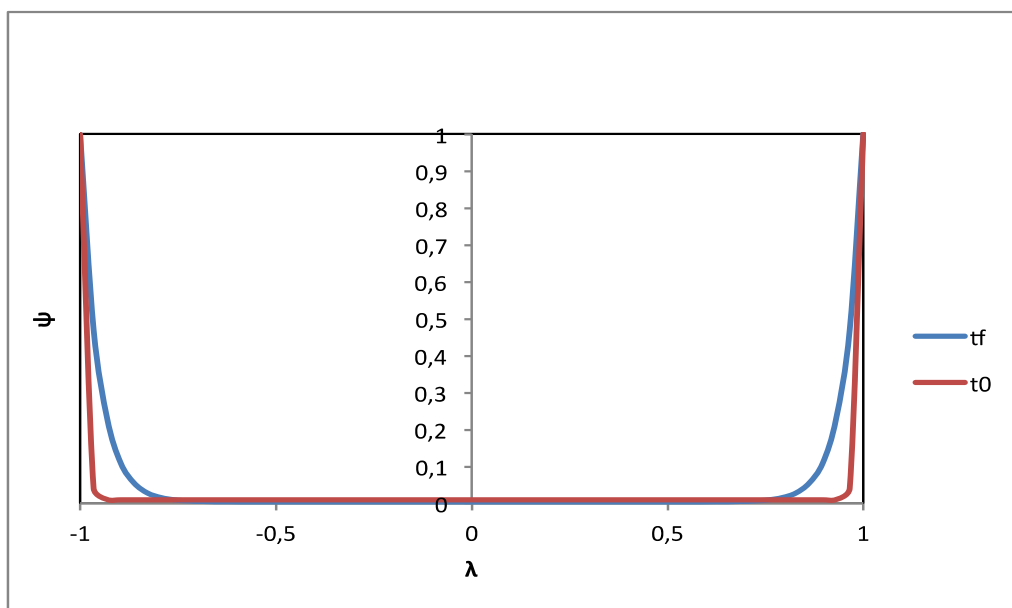


Figura 6.29 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU2ACT20, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção.

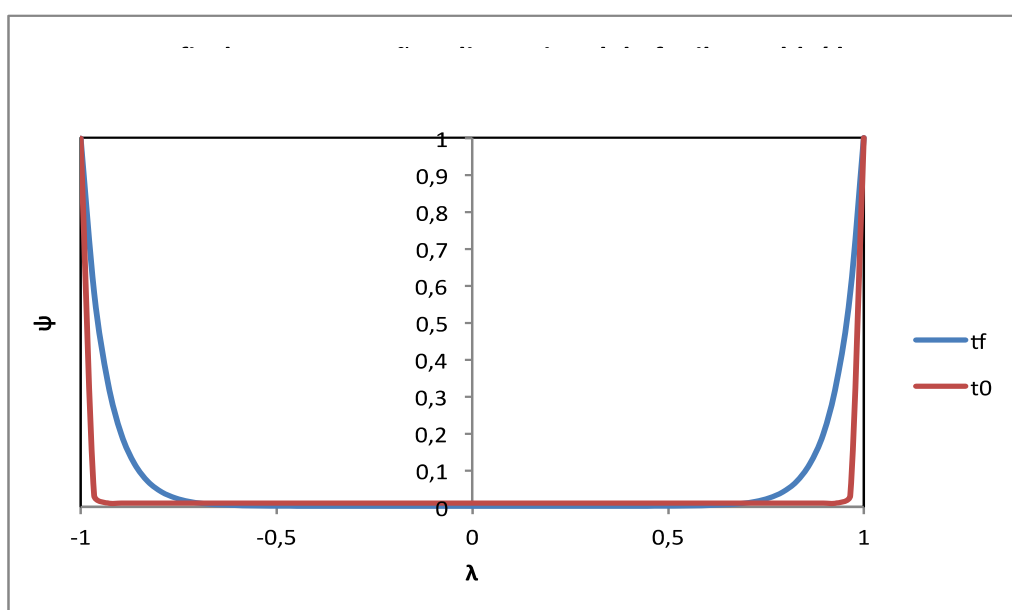


Figura 6.30 – Perfis de concentração adimensional de fenilacetaldéido ( $\psi$ ) ao longo da espessura adimensional ( $\lambda$ ) da membrana PVAC10GU2ACT30, no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_f$ ) da reacção.

## Anexo I. Valores de $\gamma$ obtidos pelo ajuste das curvas cinéticas das reacções em *batch* com membranas catalíticas

Tabela 6.20 – Valores de  $\gamma$  obtidos para cada membrana catalítica realizado em reactor *batch*.

Estudo	Código da membrana	$\gamma$
Efeito da Carga	PVAC5GU2	1,25
	PVAC10GU2	2,1
	PVAC15GU2	1,45
	PVAC20GU2	1,25
Efeito da reticulação	PVAC10GU4	1,75
	PVAC10GU6	1,5
	PVAC10GU8	2,45
	PVAC10GU10	1,5
Efeito do balanço hidrofílico/hidrofóbico	PVAC10GU2ACT10	1,2
	PVAC10GU2ACT20	1
	PVAC10GU2ACT30	0,75